Série : B
N° d'ordre : 130
N° de série : 68

THESE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel PRIOL

Contribution à l'étude des propriétés optiques de quelques métaux dans l'ultraviolet lointain.

Soutenue le 1er avril 1971 devant la Commission d'examen

Mme S. ROBIN	*Président*
M. P. ROUARD	*Examinateurs*
M. B. VODAR	
M. C. HAEUSLER	

Série : B
N° d'ordre : 120
N° de série : 68

THESE

PRÉSENTÉE

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel PRIOL

Contribution à l'étude des propriétés optiques de quelques métaux dans l'ultraviolet lointain.

Soutenue le 1er avril 1971 devant la Commission d'examen

Mme S. ROBIN	*Président*
M. P. ROUARD	*Examinateurs*
M. B. VODAR	
M. C. HAEUSLER	

UNIV.
LEIDEN.
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R,
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.
M. KEANE M. (Professeur associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M, CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFAIT

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

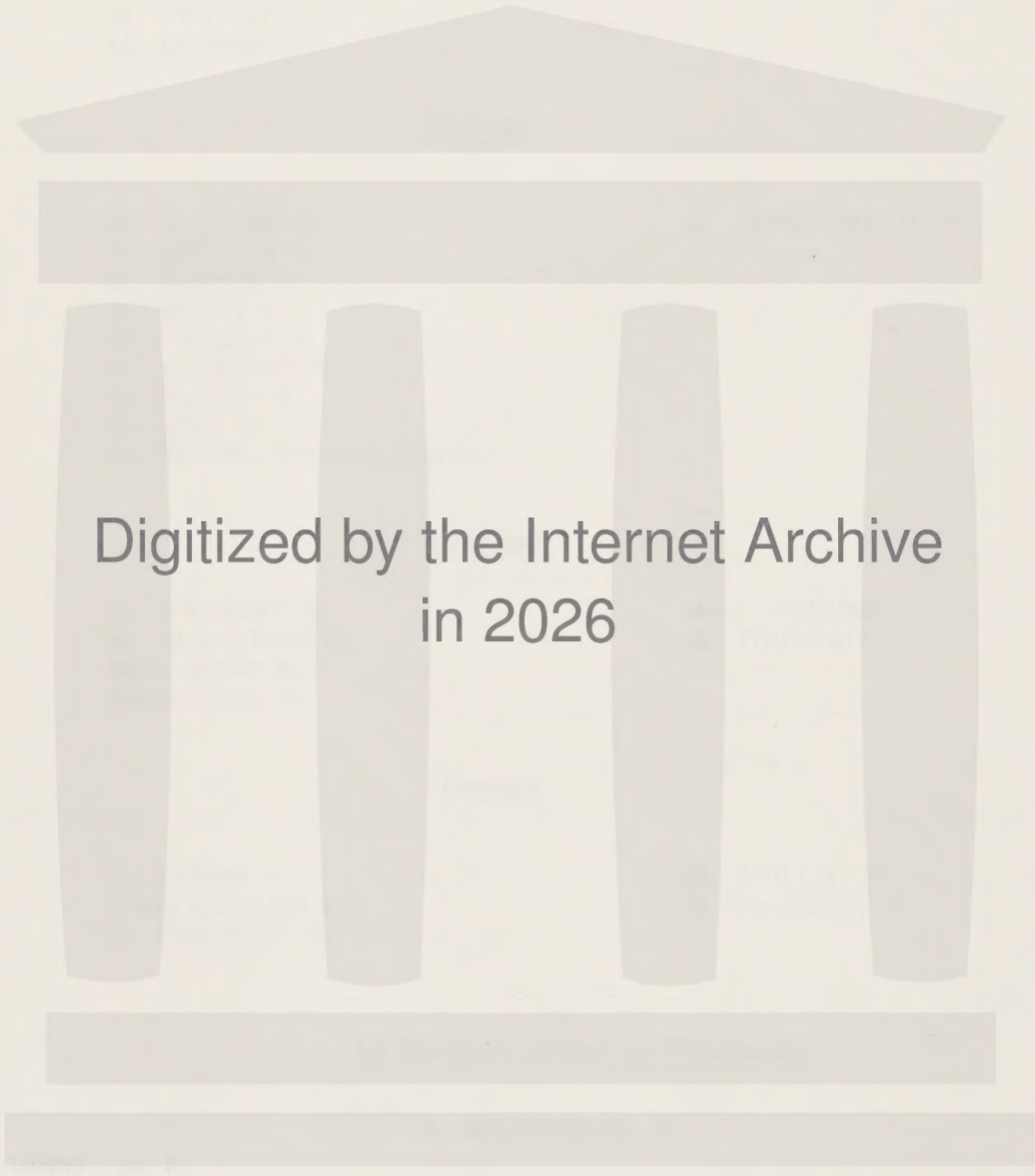
Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

A ma femme.

A mes parents.

A mes enfants.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552711_0011

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectroscopie ; je prie Madame et Monsieur ROBIN, Professeurs, d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil et le soutien qu'ils m'y ont réservé.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur ROUARD pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de faire partie du jury.

Je remercie également Monsieur VODAR, Directeur de Recherches au C.N.R.S. qui a bien voulu participer à mon jury, et pour la très fructueuse collaboration qu'il nous a permis d'établir avec le laboratoire des Hautes-Pressions de Bellevue, que les chercheurs de ce laboratoire en soient aussi remerciés.

Je suis également reconnaissant à Monsieur HAEUSLER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire de Spectroscopie, aux collègues et au personnel pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION.

Les dix dernières années ont vu un développement remarquable de l'étude des propriétés optiques des métaux ; cet essor s'est fait principalement dans le cadre plus général de la physique de l'état solide dont les résultats pour l'interprétation de la structure électronique et les applications pratiques qui en ont résulté, ont consacré le succès. D'autre part les difficultés techniques ont longtemps entravé le développement des recherches dans l'ultraviolet lointain. Mais depuis quelques années, des progrès considérables ont permis la construction d'appareillages rendant possible des mesures de haute qualité dans ce domaine spectral. Parallèlement, l'interprétation des résultats a bénéficié de nouvelles méthodes de calculs elles-mêmes rendues possibles par l'utilisation des ordinateurs électroniques.

Dans le cas particulier des propriétés optiques des métaux, tous ces progrès permettent aujourd'hui de donner des résultats quantitatifs et les travaux les plus récents, comme ceux d'Ehrenreich et Phillips, permettent de relier directement les propriétés optiques et les états électroniques dans les métaux. La valeur de cette méthode, utilisant les mesures des propriétés optiques dans l'ultraviolet lointain, est affirmée chaque jour davantage par la confirmation qu'elle apporte à des travaux très divers, comme ceux théoriques du calcul des bandes d'énergie dans les solides, ou encore, aux résultats obtenus par des méthodes aussi différentes que les pertes caractéristiques d'énergie des électrons traversant la matière.

Notre travail a consisté à mesurer les propriétés optiques dans l'ultra-violet lointain de quelques métaux et à interpréter les résultats obtenus à l'aide de théories récentes. nous distinguerons quatre parties :

La première partie sera la description de l'appareillage :

- Sources,
- Monochromateurs,
- Réflectomètres,
- Récepteurs,
- Substances fluorescentes.

Dans une deuxième partie, nous exposerons et ferons une étude critique des différentes méthodes que nous avons utilisées pour déterminer les constantes optiques à partir des mesures expérimentales. Dans une troisième partie, nous donnerons quelques rappels théoriques relatives aux grandeurs que nous aurons à utiliser et enfin dans une quatrième partie, nous exposerons nos résultats et montrerons les interprétations possibles, en les confrontant avec ceux obtenus par d'autres méthodes ainsi qu'avec la théorie.

PREMIERE PARTIE. - APPAREILLAGE.

I - GENERALITES.

Notre domaine spectral étant compris entre 3000 et 200 Å, nous devons opérer dans un vide élevé à la fois dans les monochromateurs et dans les enceintes de mesure ; ce vide est mis à profit pour réaliser des évaporations, "in situ", de différents métaux dont l'étude des propriétés optiques peut être faite sans remise à l'air.

Nous avons été amené à étudier et à réaliser un monochromateur plus spécialement adapté à nos besoins. Les sources ont également fait l'objet d'une étude particulière, car elles doivent donner un spectre d'émission aussi fourni et intense que possible pour l'ensemble du domaine étudié. Les récepteurs commerciaux n'étant sensibles que dans une partie seulement de ce domaine, ils ne sont pas utilisables directement dans cette région spectrale, nous devons les rendre sensibles à ces rayonnements par l'intermédiaire d'une substance fluorescente. Ce sont ces différents problèmes que nous nous sommes attaché à résoudre au cours de la réalisation de notre appareillage.

II - LES SOURCES.

Il existe différents types de sources de lumière dans l'ultraviolet lointain pouvant émettre soit un spectre continu soit un spectre de raies. Pour une longueur d'onde donnée, l'intensité lumineuse peut être constante dans le temps, et donne alors un courant continu à la sortie du récepteur photoélectrique, soit due à des éclairs très brefs et le système de réception devra être basé sur la technique des impulsions.

Les sources sont utilisées en général sans fenêtre, celles-ci, en effet, limitent le spectre à 1050 Å, limite de transparence du LiF clivé. Des couches minces de quelques centaines d'Å d'épaisseur de SiO, collodion, ou même de métaux (pour une utilisation en-dessous de leur longueur d'onde critique) peuvent également servir de fenêtre ; mais ces couches minces sont fragiles, du fait de leur faible épaisseur,

et ont l'inconvénient d'absorber une partie importante de la lumière émise par la source. Il est, d'autre part, difficile de faire de telles couches minces présentant une bonne homogénéité. Enfin, les couches minces ne peuvent supporter que de faibles écarts de pression de part et d'autre de leurs faces et seraient donc détériorées par toute fausse manoeuvre.

1) Source type "Chalonge" (1,2).

Le principe en est une décharge dans un gaz à basse pression, dans un capillaire refroidi par une circulation d'eau. Les gaz choisis sont l'hydrogène transparent jusqu'à 900 Å et les gaz rares pour l'U.V. plus lointain. La pression du gaz est de l'ordre du mm de mercure, la différence de potentiel aux bornes des deux électrodes est de 1 à 3 K.V. Une fenêtre de LiF clivé évite l'entrée du gaz dans le monochromateur et permet des mesures jusqu'à 1050 Å.

2) Source sans fenêtre (3,4).

Cette source est du même type que la précédente mais sans fenêtre ce qui permet d'étendre le spectre vers les longueurs d'onde plus basses. Mas l'absence de fenêtre nous oblige à avoir une circulation de gaz qui peut être pompé soit directement par la fente du monochromateur, soit par un pompage placé en avant de la fente d'entrée. Elle fonctionne le plus souvent avec une circulation d'hydrogène, elle donne un spectre de raies de 925 à 1650 Å et un continu vers les longueurs d'onde supérieures. Elle fonctionne sous une tension de 2000 volts et pour un courant pouvant aller jusqu'à 500 mA.

3) Source sans fenêtre améliorée (5).

Cette source que nous avons construite au laboratoire est représentée (fig. 1). Nous avons en particulier simplifié la forme du capillaire de silice B, qui se réduit à deux tubes concentriques soudés à l'une de leurs extrémités. Toutes les pièces qui forment cette source sont de construction simple et sont assemblées par des joints toriques. L'électrode A en aluminium est refroidie par un courant d'eau, elle permet un pompage différentiel entre le capillaire et la fente d'entrée du monochromateur. Les pièces D et E assurent le re-

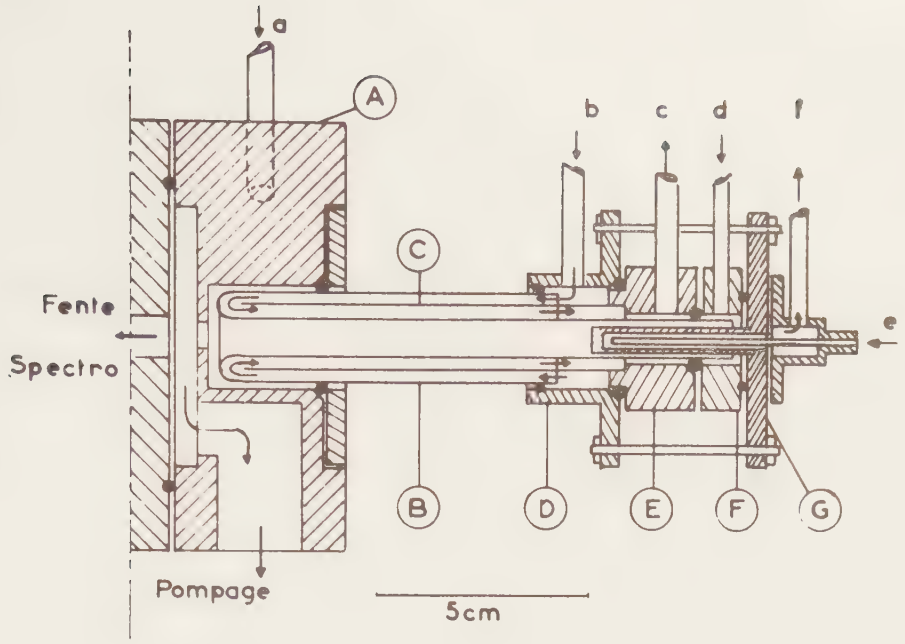

a
A
b
c
d
f
C
Fente
Spectro
e
B
D
E
F
G
Pompage
5cm

Fig 1

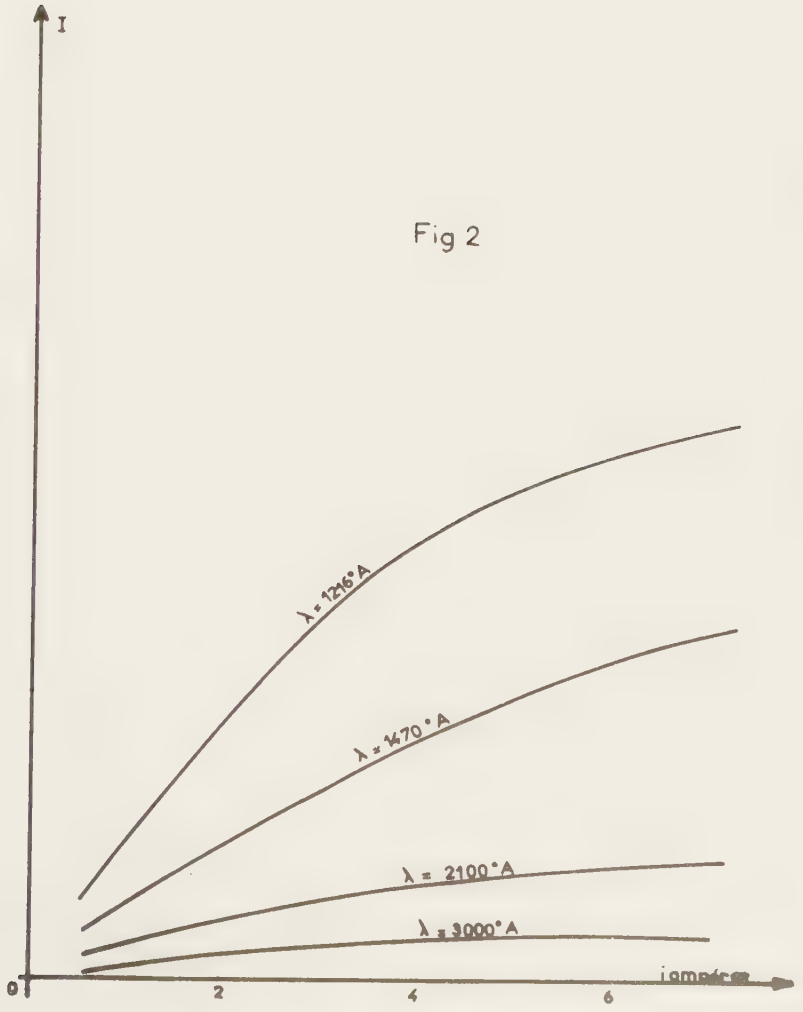

I
λ = 1216°A
λ = 1470°A
λ = 2100°A
λ = 3000°A
0
2
4
6

Fig 2

froidissement (b,c) du capillaire. Un tube C collé sur E oblige l'eau à circuler tout le long de celui-ci et permet l'observation latérale de la décharge. La pièce F assure l'arrivée du gaz (d) dans le capillaire par l'intermédiaire d'un robinet à aiguille. La seconde électrode G également refroidie par un courant d'eau (e,f) pénètre assez loin dans le capillaire pour maintenir la décharge éloignée des joints. Avec une circulation d'hydrogène, la pression de ce gaz dans la lampe était de quelques torrs ; cette source a été utilisée sous une tension alternative de 1500 volts et une intensité de 3 à 4 A en régime continu. L'intensité du courant dans la lampe peut être poussée jusqu'à 7 ampères mais pour un temps relativement court, le système de refroidissement étant alors insuffisant. La figure 2 représente la variation de l'intensité lumineuse I en fonction de l'intensité i du courant dans la source pour quelques longueurs d'onde. La pression d'hydrogène dans la lampe est de 6 torrs pour λ = 3000 Å, 2100 Å, 1470 Å et 1,2 torr pour λ = 1216 Å ; pour cette dernière raie très intense, les ordonnées ont été divisées par deux. On voit l'accroissement rapide vers les courtes longueurs d'onde des intensités lumineuses en fonction de l'intensité du courant i.

4) Source de Lyman amorcée par étincelle glissante.

Cette source a été mise au point au laboratoire (6) (7). La figure 3 en donne la version la plus récente.

Dans ce type de source, on utilise les décharges condensées dans un capillaire, mais ici, au lieu d'amorcer la décharge avec un gaz envoyé dans le capillaire, l'amorçage est réalisé par l'intermédiaire d'une étincelle glissante. Les raies émises correspondent alors principalement aux matériaux constituant les parois du capillaire. Les tensions appliquées sont de l'ordre de 20 à 30 K.V. entre les électrodes. L'étincelle glissante est alimentée sous environ 4 K.V. par l'intermédiaire d'un condensateur dont la décharge commandée par un thyratron peut être pilotée suivant des fréquences allant jusqu'à 50 hertz.

Les fréquences de travail peuvent être choisies entre 1 et 50 hertz. Les impulsions lumineuses reçues sur le récepteur photoélectrique auront donc cette fréquence de répétition pour des impulsions dont la durée est d'environ 200 millisecondes. L'enregistrement nécessitera un dispositif capable d'étaler ces impulsions dans le temps. La figure 4 représente les spectres obtenus dans le domaine spectral 2000 -

500 Angströms. Nous remarquons sur ce spectre le nombre important de raies de grande intensité, elles sont, d'autre part, très rapprochées les unes des autres, ce qui permet la mise en évidence de structures fines. De plus, le spectre s'étend suffisamment loin vers les courtes longueurs d'onde en restant suffisamment intense pour permettre des mesures jusqu'à 500 Angströms. Le nombre de raies apparaissant entre 1200 et 1400 Angströms d'une part et 1800 et 2000 Angströms d'autre part, est une nette amélioration par rapport à la lampe à hydrogène précédente ne donnant que peu de raies ou un continu de très faible intensité pour ces mêmes régions. On évite également, avec cette source, la limite d'absorption due à la présence du gaz. Par contre la stabilité de cette source est moins bonne que celle des précédentes.

III - LES MONOCHROMATEURS.

Nous avons utilisé, principalement, un monochromateur en incidence normale (8). Ce monochromateur possède un montage symétrique avec un réseau de 1 mètre de rayon de courbure ; pour la tache centrale le cercle de Rowland passe rigoureusement par les fentes d'entrée et de sortie, le réseau se déplace sur la médiatrice du segment déterminé par les fentes qui sont fixes. Les réseaux utilisés comportent 600 ou 1200 traits par mm. Ce monochromateur permet les mesures entre 500 - 3000 Angströms. Entre 800 et 300 Angströms, nous avons complété nos mesures à l'aide d'un monochromateur en incidence tangentielle.

Pour des travaux ultérieurs et en particulier pour l'installation d'un pompage différentiel entre le monochromateur où règne un vide de 10^{-6} torr et l'appareil de mesure où règne un vide de 10^{-10} torr, nous avons été amené à étudier et réaliser un autre monochromateur en incidence normale. Les deux autres monochromateurs ayant déjà été décrits, nous exposerons seulement les résultats relatifs à ce dernier monochromateur.

A) MONOCHROMATEUR EN INCIDENCE NORMALE.

1) Description et fonctionnement (fig. 5).

Ce monochromateur destiné principalement, comme nous venons de le voir, à être utilisé avec des appareils où règne l'ultra-vide, doit

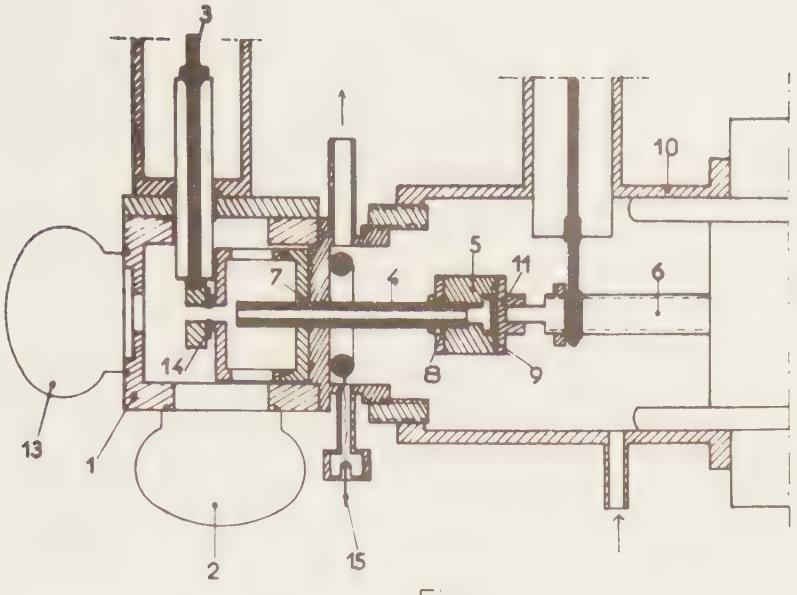


Fig 3

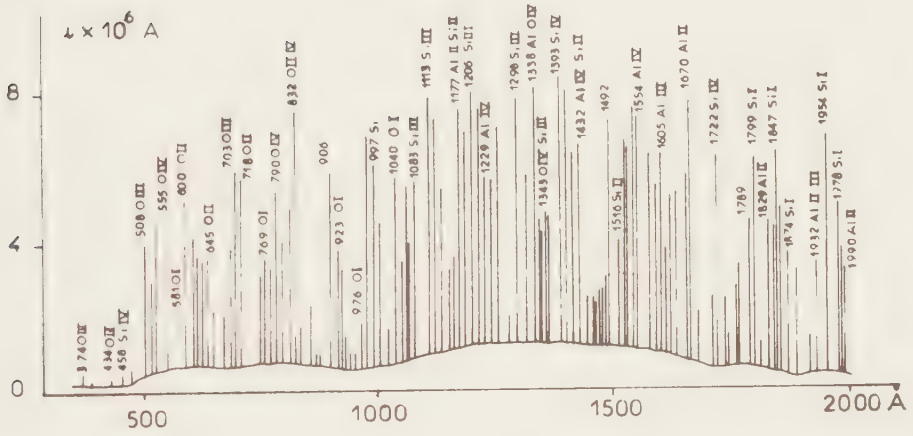


Fig4

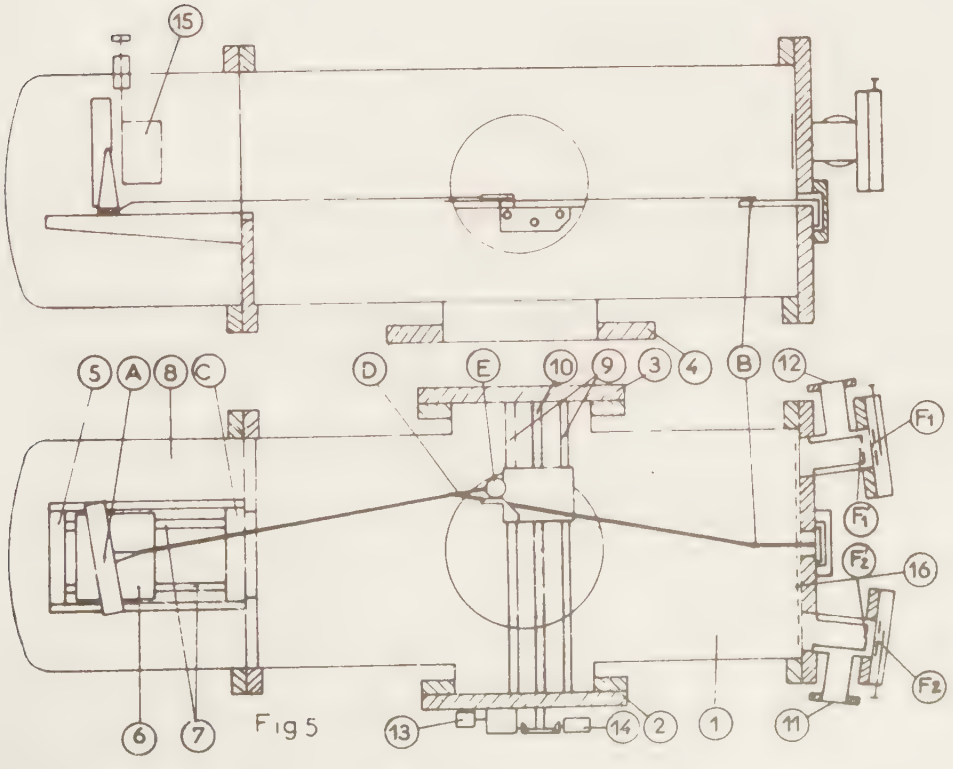


Fig 5

répondre à des conditions particulières d'emploi. Il possède une distance interfentes de 242 mm au lieu de 200 mm dans le modèle précédent. Les fentes sont suffisamment dégagées du corps principal du monochromateur pour permettre, ce qui est un premier avantage, l'adjonction de systèmes de pompage aux fentes d'entrée et de sortie [11, 12]. Avec des dimensions de cuve qui peuvent être considérablement réduites, ce qui est un deuxième avantage, nous avons adapté un système de pompage de grande capacité, 100 ℓ/sec. Le réseau est concave, il a un mètre de rayon de courbure, 1200 traits/mm, il est "blazé" à 800 Angströms. Le domaine d'étude est de 4000 à 500 Angströms. Le principe de fonctionnement est représenté figure 6. Le réseau de sommet A, se déplace sur des glissières suivant l'axe AB médiatrice du segment de droite F_1 F_2 , F_1 et F_2 étant respectivement les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur ; les fentes restent fixes. Le réseau tourne autour d'un axe vertical passant par son sommet. (Dans le montage à bras égaux les mouvements sont assurés par les bras AD' et B'D' tels que AD' = B'D' = $\frac{R}{2}$, R étant le rayon de courbure du réseau. Le bras B'D' est fixé en B'. Le point D' décrit donc un arc de cercle de rayon $\frac{R}{2}$ et de centre B'. Le bras AD' matérialise la normale au réseau).

Si θ représente l'angle sous lequel est vu à partir du réseau le demi-segment de droite joignant les fentes, et γ l'angle dont on tourne le réseau à partir de la position correspondant à la tache centrale, on peut écrire :

α et β étant les angles d'incidence et de diffraction

$$-\alpha = \gamma - \theta \qquad (1\text{-}1) \qquad\qquad -\beta = \gamma + \theta \qquad (1\text{-}2)$$

La distance A A_0 représente l'avance mécanique du réseau. A_0 correspond à la position du réseau pour $\gamma = 0$. Nous avons voulu tout d'abord comparer cette translation avec la valeur théorique nécessaire pour assurer une focalisation parfaite.

2) Etude de la focalisation.

Les distances objet et image étant égales :

$F_1A_0 = A_0F_2$, $F_1A = AF_2$ et en tenant compte des équations (1-1) et (1-2) on peut écrire :

$$\frac{r}{R} = \frac{\cos^2\beta + \cos^2\alpha}{\cos\alpha + \cos\beta} = \frac{1 + \cos(\alpha+\beta)\cos(\alpha-\beta)}{2\cos\frac{(\alpha+\beta)}{2}\cos\frac{(\alpha-\beta)}{2}} = \cos\gamma\cos\theta\left|1+tg^2\gamma.tg^2\theta\right| \qquad (1\text{-}3)$$

r étant la distance des fentes au sommet du réseau.

Si l'on pose u = AM avec $u_o = A_oM$ pour un angle de rotation nul, on a :

$$A_oM = u_o = \frac{R}{2} + \sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 - \ell^2}$$

ℓ étant la demi-distance des 2 fentes.

L'avance théorique du réseau est donnée par $\Delta u = u_o - u$

Puisque $u = r\cos\theta$, l'équation (1-3) devient

$$\frac{u}{R} = \cos\gamma\cos^2\theta\left[1 + tg^2\gamma \cdot tg^2\theta\right]$$

Si l'on tient compte également que $\frac{1}{u} = tg\,\theta$:

$$\frac{u}{R} = \cos\gamma\cos^2\theta\left[1 + tg^2\gamma \cdot \frac{\ell^2}{u^2}\right]$$

et comme $\cos^2\theta = \frac{u^2}{u^2 + \ell^2}$, l'équation de focalisation peut s'écrire :

$$u = \cos\gamma\frac{u^2R}{u^2 + \ell^2}\left[1 + tg^2\gamma \cdot \frac{\ell^2}{u^2}\right]$$

ou encore

$$u^3 - R\cos\gamma\,u^2 + \ell^2u - R\,\ell^2\cos\gamma\,tg^2\gamma = 0 \qquad (1\text{-}4)$$

En posant :

$$p = -R\cos\gamma$$
$$q = \ell^2$$
$$r = -R\,\ell^2\cos\gamma\,tg^2\gamma$$
$$u = x - \frac{p}{3}$$

l'équation (1-4) devient :

$$x^3 + x(q - \frac{p^2}{3}) + r - \frac{qp}{3} + \frac{p^3}{9} - \frac{p^3}{27} = 0 \qquad (1\text{-}5)$$

en posant

$$a = q - \frac{p^2}{3}$$

$$b = r - \frac{qp}{3} + \frac{2p^3}{27}$$

l'équation (1-5) devient :

$$x^3 + ax + b = 0 \qquad (1\text{-}6)$$

Nous sommes donc ramenés à résoudre cette équation du 3ème degré, suivant le signe du déterminant $\Delta = \frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}$; nous aurons :

$\Delta > 0$ 1 racine réelle + 2 racines imaginaires conjuguées

$\Delta = 0$ 3 racines réelles dont 2 sont égales

$\Delta < 0$ 3 racines réelles et inégales

Toutes ces solutions ne peuvent convenir. Seules les racines réelles donnant une valeur positive de u ont un sens physique.

Nous avons étudié ces différentes possibilités afin d'établir un programme en langage Fortran pour l'ordinateur IBM 1620 de la Faculté.

a) $\Delta > 0$

La racine réelle est de la forme $x_1 = A + B$

avec $A = \sqrt[3]{- \frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}}}$ $\qquad B = \sqrt[3]{- \frac{b}{2} - \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}}}$

Pour des commodités de programmation, bien que le cosinus hyperbolique ne soit pas une "fonction de librairie", nous avons intérêt à faire le changement de variable suivant, en posant :

$$\operatorname{ch} \phi = - \frac{b}{2} \Big/ \sqrt{\left|\frac{a^3}{27}\right|}$$

la solution s'écrit alors :

$$x_1 = 2\sqrt{\frac{a}{3}}\ \mathrm{ch}\ \frac{\phi}{3}$$

ce qui nous donne

$$u = \frac{R}{3}\cos\gamma + 2\sqrt{\left|\frac{a}{3}\right|}\ \mathrm{ch}\ \frac{\phi}{3}$$

Dans notre programme, nous devrons donc faire intervenir la solution

$$u = \frac{R}{3}\cos\gamma + 2\sqrt{\left|\frac{a}{3}\right|}\ \left(\frac{e^{\frac{\phi}{3}} + e^{-\frac{\phi}{3}}}{2}\right) \qquad (1\text{-}7)$$

$\frac{\phi}{3}$ étant obtenu à partir de :

$$\phi = \mathrm{Arg\ ch}\ \phi = \mathrm{Log}\left[-\frac{b}{2}\Big/\sqrt{\left|\frac{a^3}{27}\right|} + \sqrt{\left(-b/2/\sqrt{\left|\frac{a^3}{27}\right|}\right)^2 - 1}\right]$$

Remarquons que x_1 est positif si ch $\frac{\phi}{3}$ est > 0 donc si $-\frac{b}{2} < 0$

Or b est < 0 si $27\,r - 9\,qp + 2\,p^3 < 0$

Donc $-27\,R\cos\gamma\,\ell^2\,\mathrm{tg}^2\gamma + 9\,R\,\ell^2\cos\gamma - 2\,R^3\cos^3\gamma < 0$

soit $$\frac{\ell^2}{R^2} < \frac{2\cos^2\gamma}{9(1 - 3\mathrm{tg}^2\gamma)}$$

Donc x_1 positif si $$\frac{\ell^2}{R^2} < \frac{2}{9},\ \frac{\ell}{R} < \frac{\sqrt{2}}{3}$$

Dans notre cas particulier $\frac{\ell}{R} = 0{,}121$ la condition précédente est donc bien réalisée

b) et c) $\Delta \leqslant 0$

Il faut alors $\frac{a^3}{27} < 0$ donc $a < 0$ soit $3\,q - p^2 < 0$

d'où $$3\ell^2 - R^2\cos^2\gamma < 0 \qquad \frac{\ell}{R} < \frac{\cos\gamma}{\sqrt{3}}$$

Cette condition est également vérifiée pour les valeurs de rotation du réseau correspondant à nos besoins.

Nous posons $\cos \phi = - \frac{b}{2} / \sqrt{|\frac{a^3}{27}|}$

Nous avons alors les solutions suivantes :

$$x'_1 = 2 \sqrt{|\frac{a}{3}|} \cos \frac{\phi}{3}$$

$$x'_2 = 2 \sqrt{|\frac{a}{3}|} \cos (\frac{\phi}{3} + 120°)$$

$$x'_3 = 2 \sqrt{|\frac{a}{3}|} \cos (\frac{\phi}{3} + 240°)$$

De ces 3 solutions, seule x'_1 est positive, on a donc une seule solution pour u :

$$u = \frac{R}{3} \cos \gamma + 2 \sqrt{|\frac{a}{3}|} \cos \frac{\phi}{3} \qquad (1\text{-}8)$$

Pour calculer $\cos \frac{\phi}{3}$ nous passerons par le calcul du sinus puis de la tangente ϕ, Arc tangente étant également une "fonction de librairie". Nous donnons en annexe (II) le programme en langage Fortran établi pour l'IBM 1620 et permettant de calculer u en fonction de γ, ℓ et R, et les résultats obtenus pour deux monochromateurs avec un réseau de 1 mètre de rayon de courbure et ayant respectivement pour distance interfentes 200 mm et 242 mm. Si nous comparons les déplacements du réseau dans les deux cas, le déplacement est plus important pour le monochromateur de distance 242 mm.

3) Déplacement du réseau.

Nous avons vu que la translation théorique du réseau Δu est donnée par la relation $\Delta u = u_o - u$.

avec $u_o = \frac{R}{2} + \sqrt{(\frac{R}{2})^2 - \ell^2}$

Comme u est donné par le calcul à l'ordinateur suivant le programme décrit dans le paragraphe précédent, nous disposons de tous les éléments pour tracer les courbes représentant la variation de Δu avec l'angle de rotation du réseau. Nous avons représenté ces courbes sur la figure 7, pour différents rayons de courbure de réseau et différentes distances interfentes $2\ell = L$.

Nous avons appelé déplacement mécanique du réseau dans le montage symétrique de la figure 6 : $\Delta m = R - 2\left(\frac{R}{2}\cos\gamma\right)$ ce qui montre que pour tous les monochromateurs ayant un réseau de rayon de courbure donné et utilisant ce montage, l'avance mécanique du réseau sera la même quelle que soit la distance interfente. Sur la figure 7 nous avons également représenté l'avance mécanique pour deux monochromateurs, l'un utilisant un réseau de rayon de courbure 1 mètre et l'autre un réseau de courbure 0,40 m, pour différentes distances interfentes. Nous voyons sur cette figure que l'avance mécanique est trop grande et cela d'autant plus que la distance interfentes augmente. Par le fait que l'avance théorique du réseau ne coïncide pas exactement avec l'avance mécanique, nous aurons un défaut de mise au point instrumental.

$$\varepsilon = \Delta u - \Delta m$$

Nous avons représenté figure 8, les courbes donnant la variation de ε en fonction de l'angle de rotation du réseau pour différentes distances interfentes L et pour un monochromateur ayant un réseau de 1 mètre de rayon de courbure ; nous voyons que ce défaut augmente avec l'angle de rotation et avec la distance interfentes.

Conclusion.

Sur la figure 9, nous comparons l'erreur de mise au point instrumentale pour les deux montages, bras égaux et inégaux.

Sur la figure 10, nous avons représenté la variation de la largeur de raie avec l'angle de rotation du réseau pour un montage à bras inégaux, courbe 1 ; et à bras égaux, courbe 2 ; ainsi que la largeur à la base du profil instrumental en fonction de la largeur de fente: 3, fente de 1/100 ; 4, fente de 2/100.

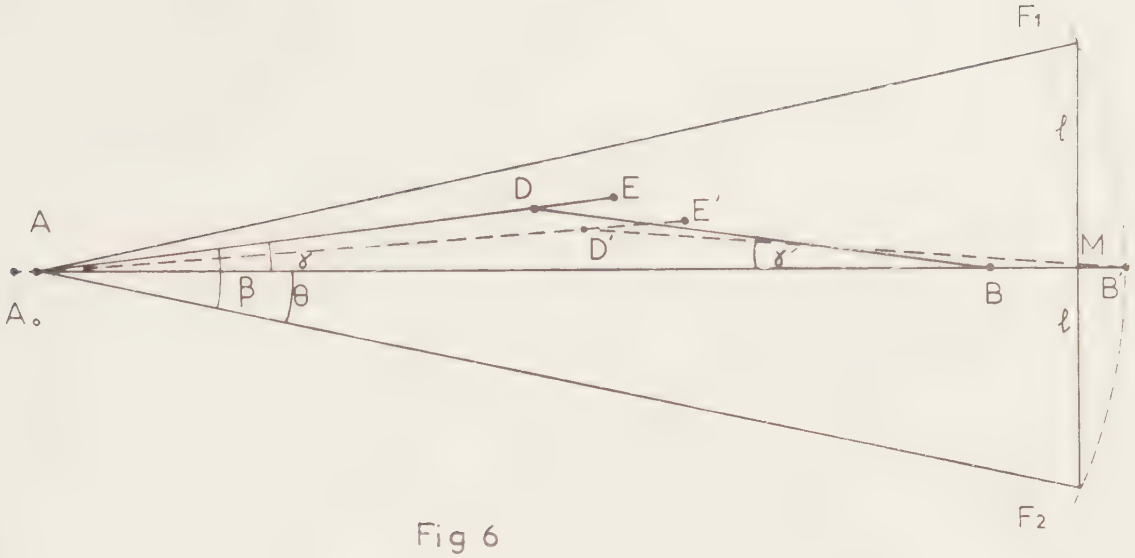

F1
ℓ
D
E
E'
A
D'
M
γ
γ'
β
θ
B
B'
A₀
ℓ
F2

Fig 6

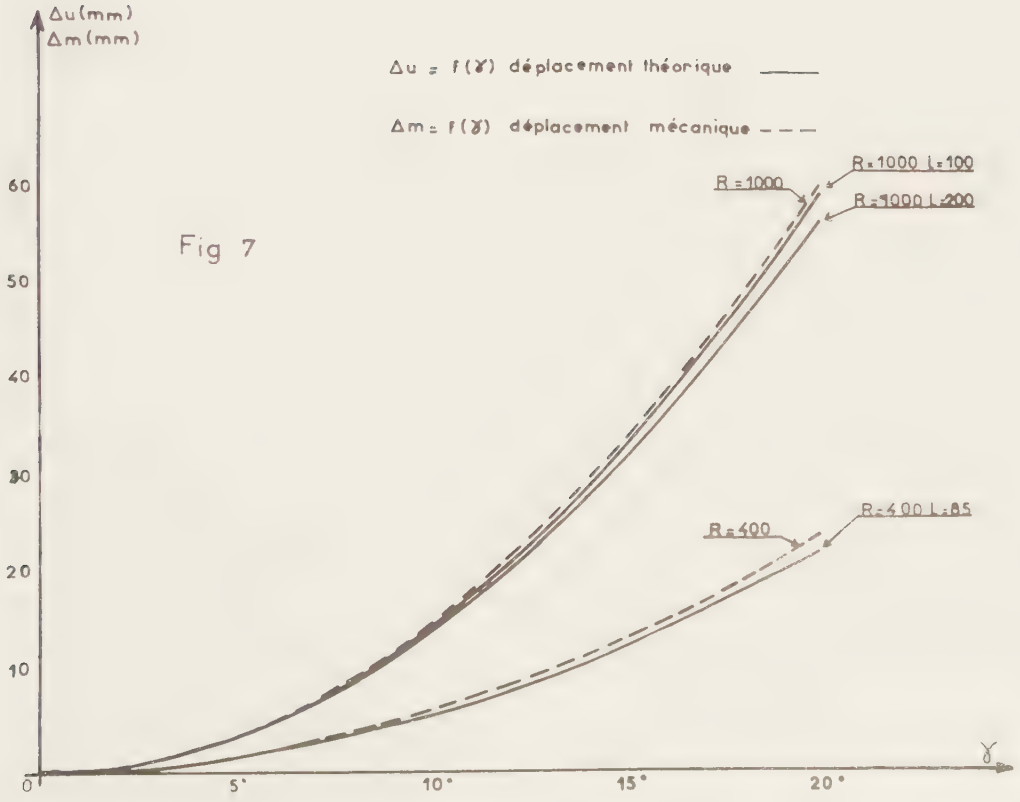

Δu(mm)
Δm(mm)
Δu = f(γ) déplacement théorique
Δm = f(γ) déplacement mécanique
R=1000 L=100
R=1000
R=1000 L=200
R=400
R=400 L=85
60
50
40
30
20
10
0
5°
10°
15°
20°
γ

Fig 7

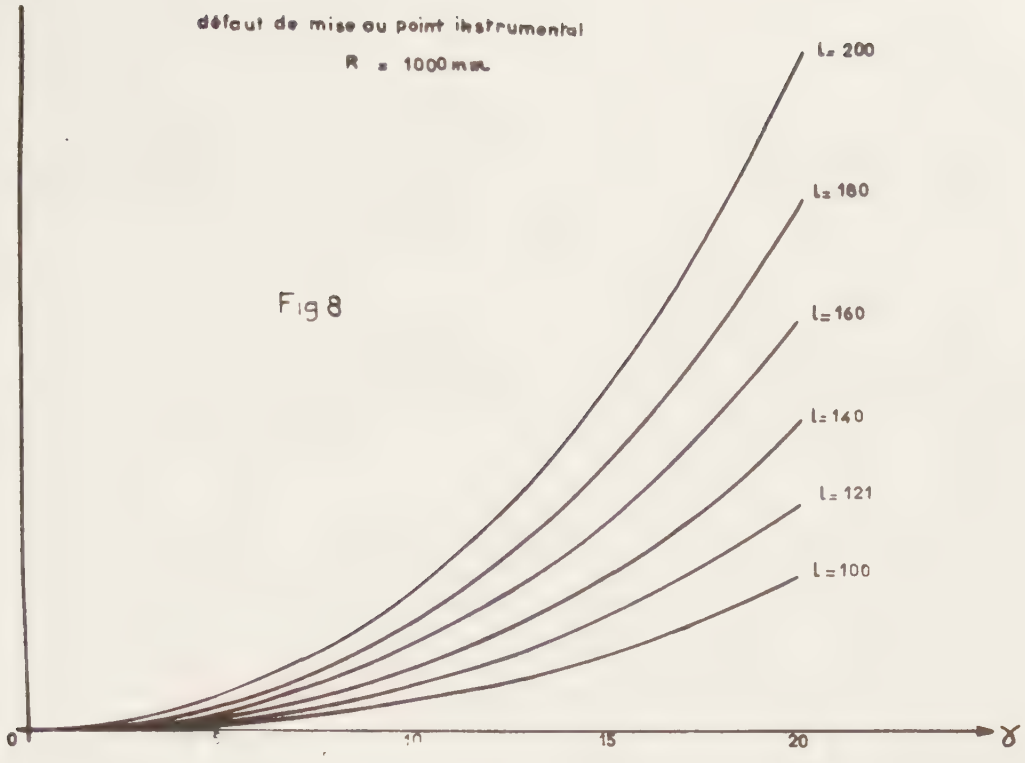

défaut de mise au point instrumental
R = 1000 mm
l = 200
l = 180
l = 160
l = 140
l = 121
l = 100
0
5
10
15
20
γ

Fig 8

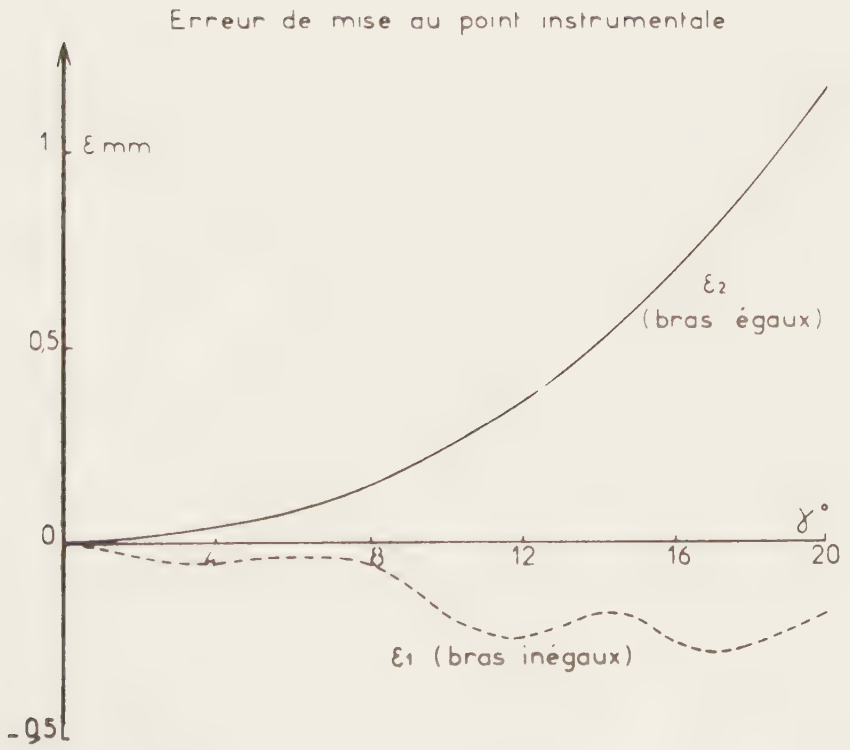

Erreur de mise au point instrumentale
1
ε mm
0,5
0
-0,5
ε2
(bras égaux)
ε1 (bras inégaux)
γ°
4
8
12
16
20

Fig 9

Sur la figure 11 nous avons représenté l'avance théorique Δu du réseau et les positions prises par la normale au réseau (en abscisses) pour différents angles de rotation de ce réseau (portés en ordonnées). La distance interfentes est de 242 mm et R vaut 1 m.

Nous avons également représenté en traits plus épais sur cette figure les courbes matérialisant le déplacement de différents points de la normale au réseau.

Dans le montage mécanique du monochromateur du type symétrique, le point D' (fig. 6) est astreint à décrire un arc de cercle de rayon $\frac{R}{2}$ et de centre B'. Or la courbe théorique que doit décrire ce point D' pour que l'avance mécanique du réseau soit égale à l'avance théorique n'est pas rigoureusement un arc de cercle. Pour obtenir une focalisation plus rigoureuse, la solution proposée par Pouey (9) pourrait donc être appliquée ici. En effet, une des courbes C (fig. 11) décrites par un point particulier de la normale au réseau correspond plus précisément à un arc de cercle pour un domaine limité de variation de l'angle de rotation du réseau ; on peut considérer ce domaine comme suffisamment étendu pour couvrir l'intervalle de longueurs d'onde que l'on se propose d'étudier. La connaissance de cette courbe permettra de déterminer la longueur du bras d'entraînement D B et la position du point d'ancrage B, qui serait dans le cas présent, très légèrement en-dessous de l'axe AB. La réalisation pratique du monochromateur laisse la possibilité d'apporter cette modification dans le système d'entraînement du réseau si des utilisations ultérieures en faisaient apparaître la nécessité.

Le montage mécanique proposé serait alors le suivant. L'examen des courbes de la figure 11 nous incite à prendre pour la longueur du bras matérialisant la normale au réseau, la longueur 450 mm. Pour que ce point suive d'aussi près que possible la courbe théorique, il faut lui faire décrire un cercle de rayon 388 mm dont le centre serait situé à 0,5 mm au-dessous de l'axe AB, médiatrice du segment joignant les fentes. Notre mécanisme comporterait deux bras inégaux et plus petits que dans le montage symétrique. L'avantage en serait un encombrement moindre de l'appareil et ce montage éviterait la présence du point d'ancrage

entre les fentes. Le montage schématisé est donné figure 5.

Pour la tache centrale, $\gamma = 0$, A' est en A_0, le réseau occupe sa position théorique, si M est le pied de la médiatrice du segment joignant les fentes, $A_0M = 985{,}13$ mm.

Pour justifier ce montage, nous avons calculé le déplacement mécanique A_0A et avons trouvé qu'il est très voisin du déplacement théorique Δu obtenu précédemment par le calcul à l'ordinateur.

Nous avons aussi calculé les valeurs A_0A pour différentes angles de rotation du réseau compris entre 0 et 20° ; nous avons trouvé que l'écart $\Delta u - A_0A$ était partout inférieur en valeur absolue à 400 microns alors que l'écart entre le déplacement théorique et le déplacement mécanique dans le cas du montage à deux bras égaux atteignait 1,2 mm à 20° (fig. 9).

4) Astigmatisme.

La hauteur d'astigmatisme est calculée par unité de hauteur de traits du réseau par la relation :

$$\frac{z'}{2a} = \frac{r'}{r} \sin^2\alpha + \sin^2\beta$$

Dans le montage symétrique $r' = r$ et $\frac{z'}{2a} = \sin^2\alpha + \sin^2\beta$
2a représentant la hauteur des traits du réseau.

La figure 12 représente la variation de la hauteur d'astigmatisme en fonction de l'angle de rotation du réseau. Le faible astigmatisme de ce montage montre l'avantage de celui-ci par rapport au montage de Seya-Namioka dont la hauteur d'astigmatisme est 7 fois plus élevée environ.

Dans le cas du montage à deux bras inégaux représenté figure 6, le mouvement doit être appliqué sur le bras A E puisque l'angle de rotation γ n'apparaît cette fois qu'en A.

Le point d'application du mouvement peut être choisi de telle façon, qu'il existe un rapport simple entre le défilement en longueur

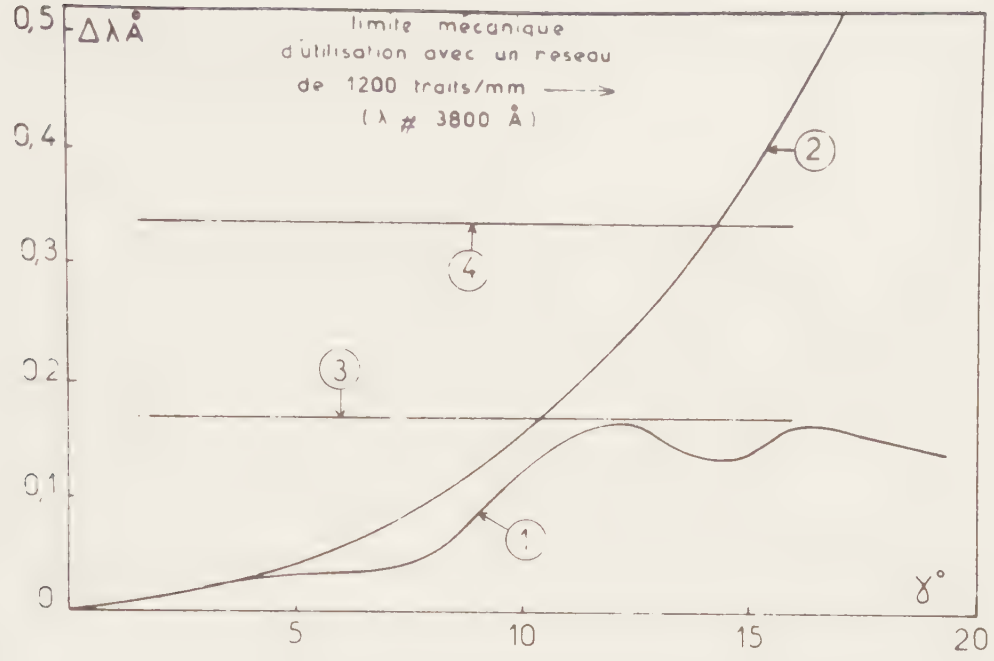

0,5
ΔλÅ
limite mécanique
d'utilisation avec un reseau
de 1200 traits/mm
(λ ≠ 3800 Å)
0,4
0,3
0,2
0,1
0
2
4
3
1
γ°
5
10
15
20

Fig10

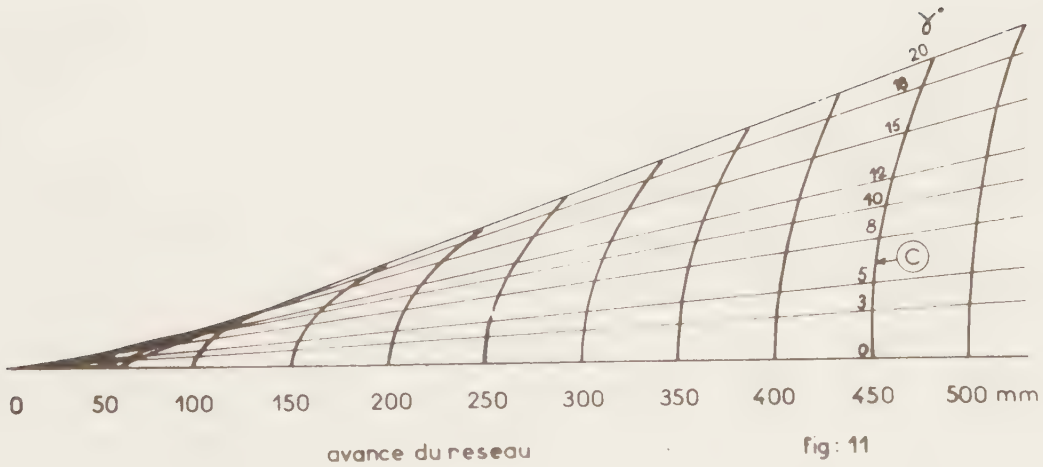

γ°
20
15
12
10
8
C
5
3
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500 mm
avance du reseau

fig : 11

d'onde et le nombre de tours correspondant de la vis mère. Dans notre montage un compte-tours décimal permet la lecture directe en longueurs d'onde.

5) Système de pompage.

Le vide dans le monochromateur sera en grande partie conditionné par le type de source que nous emploierons. Avec la source mise au point au laboratoire travaillant sans gaz, on atteindra facilement des vides de l'ordre de 10^{-6} torr ; il n'en est pas de même avec des sources utilisant des décharges dans les gaz. La suppression des fenêtres nous faisant travailler en régime dynamique, il nous faut prévoir sur le monochromateur un pompage secondaire à grand débit. La pompe secondaire à diffusion d'huile a une vitesse de pompage de 1500 ℓ/sec. ; elle est surmontée d'un piège à chevrons qui, s'il diminue par sa géométrie la vitesse de pompage, n'en est pas moins essentiel pour éviter la pollution par l'huile de pompage ; cette colonne est surmontée par une vanne écran de voie intérieure 200. Etant données les conductances des différents éléments de cette colonne, une vitesse de pompage de 750 ℓ/sec est encore disponible dans le monochromateur. De plus, comme il a été déjà mentionné, des pompages différentiels peuvent être mis en oeuvre derrière la fente d'entrée et avant la fente de sortie.

B) MONOCHROMATEUR EN INCIDENCE TANGENTIELLE.

Pour l'étude des pouvoirs réflecteurs en-dessous de 1000 Angströms, nous avons utilisé un monochromateur à incidence tangentielle (10).

Nous résumerons brièvement le principe du monochromateur :

Fente de sortie fixe, réseau mobile suivant la droite joignant son sommet à la fente de sortie, fente d'entrée se déplaçant sur une droite faisant un angle de $(90° - \alpha)$ avec la droite joignant le sommet du réseau à la fente de sortie et de telle sorte que sa distance au réseau reste fixe. L'angle d'incidence α est gardé constant par rotation du réseau. Avec ce montage, les conditions de focalisation sont assurées, les fentes d'entrée et de sortie sont toujours sur le cercle de Rowland. Le rayon de courbure du réseau est de 3 m. Notons qu'avec une source convenable (6,7) on peut avoir, avec les deux monochromateurs,

en incidence normale et tangentielle, un domaine commun de mesures de 500 Angströms, ce qui permet une vérification supplémentaire.

IV - REFLECTOMETRE. (11)

Un certain nombre de réflectomètres ont été construits récemment. Parmi ceux-ci, notons ceux de Smith -1960- (12), Madden, Canfield et Hass -1963- (13), Sasaki et Ishiguro -1963- (14), Chubb et Hensley -1965- (15), Feuerbacher *et al* -1969- (169), Uzan *et al* -1969- (172).

Le réflectomètre que nous avons utilisé est schématisé figure 13 ; il permet de faire des mesures de transmission et de réflexion sous une incidence variable de 15 à 60°. Il s'adapte à la fente de sortie du monochromateur par l'intermédiaire de la pièce porte filtre placée en [1] (fig. 13), permettant ainsi d'éliminer les ordres supérieurs ; le second ordre devient, en effet, important à partir de 2000 Angströms. Entre 2000 et 2200 Angströms, nous utilisons des filtres en LiF, pour la région 2200 - 3000 Angströms un filtre de quartz, au-dessus de 3000 Angströms un filtre de mica. Une pièce identique peut être placée entre la source et la fente d'entrée du monochromateur. Le filtre placé à la fente d'entrée a également l'avantage d'éviter la pollution du réseau pendant les mesures aux grandes longueurs d'onde.

Le réflectomètre proprement dit, est constitué d'une tourelle en acier inoxydable de 20 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur, se fixant par la bride [1], à l'arrière du porte filtre sur la fente de sortie du monochromateur. Une colonne de pompage secondaire, comprenant une pompe à diffusion d'huile, un piège à azote liquide et une vanne, est fixée à l'ouverture latérale [11], le vide obtenu dans l'enceinte de mesure est ainsi de 10^{-6} torr. Une barre centrale [2] peut supporter plusieurs échantillons de 25 mm de diamètre et deux millimètres d'épaisseur. Cette barre peut tourner et coulisser afin de permettre les différentes mesures. Le porte échantillon représenté sur les figures 13 et 14 peut être refroidi par un liquide réfrigérant, par exemple de l'azote liquide. Il est en cuivre et il est percé intérieurement de deux canalisations verticales permettant la circulation du liquide réfrigérant ; cette pièce en cuivre est soudée sur un réservoir en maillechort [3] ; l'ensemble peut être déplacé par rotation et translation suivant l'axe

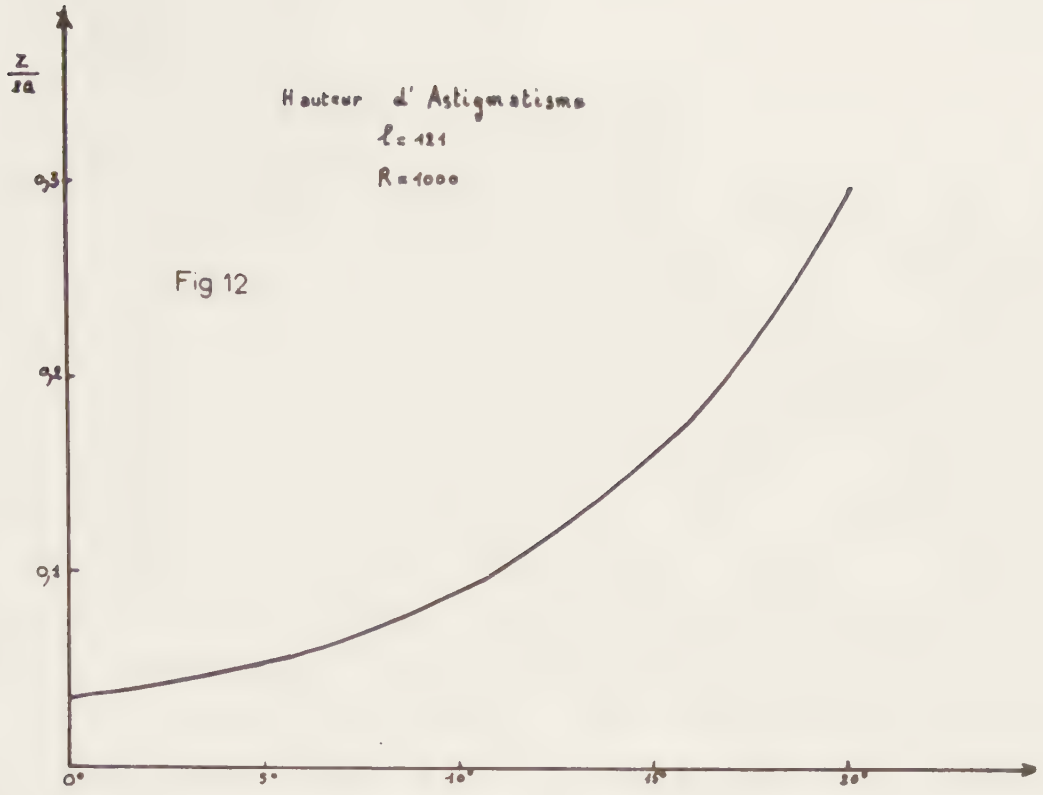

Z/Ra
Hauteur d' Astigmatisme
l = 121
R = 1000
0,3
0,2
0,1
0°
5°
10°
15°
20°

Fig 12

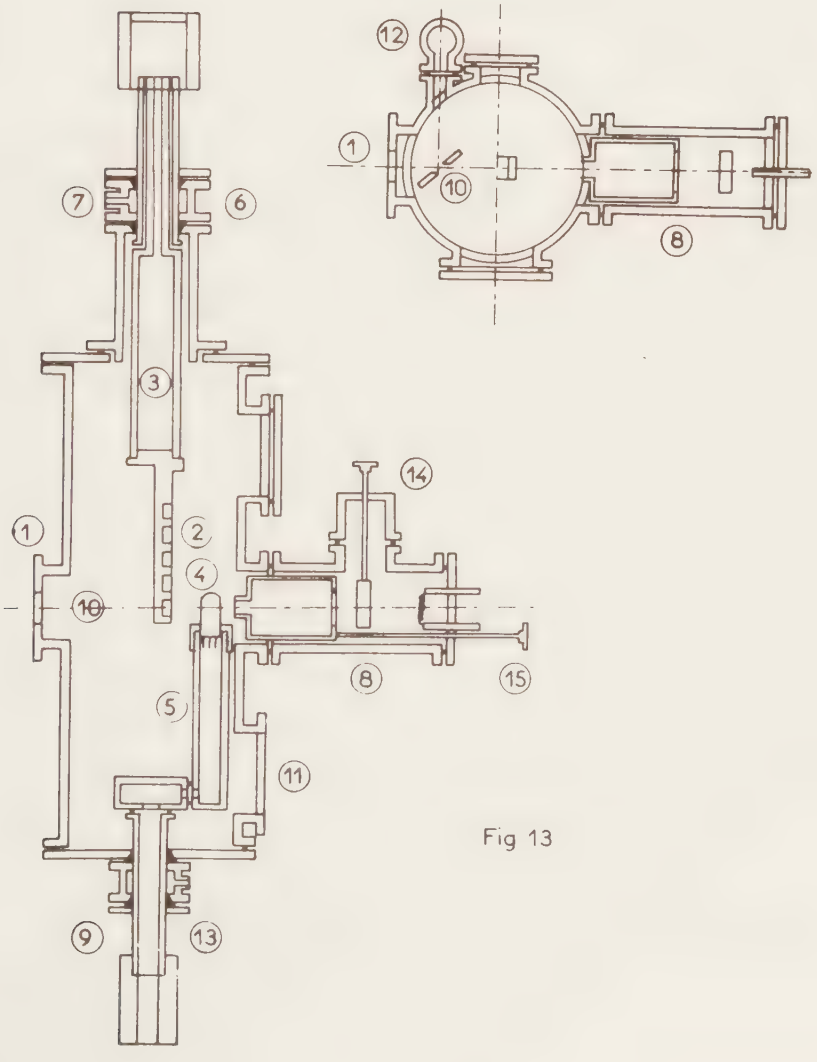

12
1
10
8
7
6
3
14
1
2
4
10
8
15
5
11
9
13

Fig 13

de la tourelle ; un pompage différentiel [7] élimine toute fuite pendant le déplacement ; des joints assurent l'étanchéité à la rotation et à la translation et son suffisamment loin des parties froides pour garder leur parfaite élasticité. Cette barre peut aussi être remplacée par une barre chauffante (fig. 15) permettant l'évaporation sur des supports chauds, le recuit sous vide des couches, ou l'étude des propriétés optiques en fonction de la température. La pièce portant l'échantillon est en cuivre ; une résistance chauffante est placée dans deux logements cylindriques verticaux, situés de part et d'autre de l'échantillon et isolés électriquement du support d'échantillons. La température est donnée par un thermocouple soudé sur le support ; l'ensemble est relié à la barre centrale assurant les mouvements de translation et de rotation par deux barres de silice qui assurent l'isolement thermique. Sur la figure 15, le support d'échantillons n° 1 est représenté en coupe et le support d'échantillons n° 2 en vue de face. Les possibilités de déplacement de la barre en translation limitent le nombre de supports d'échantillons à trois. Des mesures ont pu être effectuées jusqu'à des températures de l'ordre de 300° C.

V - RECEPTEURS.

Le récepteur est un photomultiplicateur commercial 1 P 28 [4] figure 13, utilisé par fluorescence. Il est fixé sur le cylindre de laiton [5] contenant le diviseur de tension. Un tube en acier inoxydable [13] permet de déplacer le photomultiplicateur par translation et rotation autour de la barre porte échantillons, l'étanchéité étant assurée par un système [9] identique à [7]. L'utilisation d'un même photomultiplicateur pour toutes les mesures facilite beaucoup le travail et élimine de nombreuses sources d'erreurs. Le photomultiplicateur peut toujours être déplacé de façon à recevoir le faisceau à étudier. A l'entrée du réflectomètre, un ensemble de deux miroirs plans aluminés [10] joue le rôle de diaphragme pour limiter les dimensions utiles du faisceau de mesure et réfléchir une partie de la lumière vers un photomultiplicateur témoin [12] qui permet de suivre les fluctuations éventuelles de la source.

En [8] nous avons adapté un évaporateur pour les évaporations dans l'enceinte de mesures de couches minces ou épaisses, sur le porte-

échantillons [2]. Nous pouvons ainsi étudier les couches du point de vue de leurs propriétés optiques immédiatement après leur formation et sans contamination par l'air. L'évaporateur est essentiellement constitué d'un cylindre dont l'ouverture opposée à l'enceinte de mesure est fermée par un disque portant deux passages de courant refroidis pouvant supporter 240 ampères, une électrode de dégazage alimentée sous 3000 volts et une entrée de mouvement [15] commandant un cache cylindrique à déplacement horizontal et dont l'extrémité vient s'emboîter dans une gorge circulaire se trouvant sur la barre porte échantillons ; ainsi la surface d'évaporation est limitée à celle du disque support. Sur la partie supérieure de l'évaporateur se trouve une entrée de mouvement [14] commandant un cache à déplacement vertical, protégeant le support de couche pendant le préchauffage du creuset et le dégazage de la matière à évaporer ; ce cache permet également de contrôler la durée d'évaporation. Les courants de sortie des photomultiplicateurs sont enregistrés à l'aide d'un potentiomètre enregistreur MECI à deux plumes. La mesure de l'épaisseur des couches est faite soit par pesée au moyen d'une microbalance Sartorius appréciant le millième de milligramme, soit au moyen d'un microscope interférométrique de Nomarski. Pour celà une partie du support d'échantillon est cachée par une lamelle à bord net pendant l'évaporation du corps à étudier ; avant la mesure de l'épaisseur, on évapore une couche d'aluminium sur l'ensemble ; une dénivellation ou "marche" est ainsi créée qui est égale à l'épaisseur de la couche à mesurer. En l'absence de dénivellation, le microscope montre des franges parallèles. La "marche" provoque un décrochement des franges dont la hauteur peut être mesurée avec un micromètre incorporé au microscope.

VI - SUBSTANCES FLUORESCENTES.

La plupart des photomultiplicateurs commerciaux ne sont pas utilisables directement dans l'ultraviolet lointain puisqu'ils sont eux-mêmes limités à 1200 Å par la présence de leur fenêtre de LiF ; d'autre part, les photomultiplicateurs sans fenêtre sont d'un emploi délicat, mais présentent par contre le gros avantage de ne pas être sensibles à la lumière diffusée visible ou de grande longueur d'onde.

Pour notre part, nous avons utilisé uniquement des photomultiplicateurs commerciaux rendus sensibles dans notre domaine de mesure par l'emploi d'une substance fluorescente. Nous avons recherché (16) une

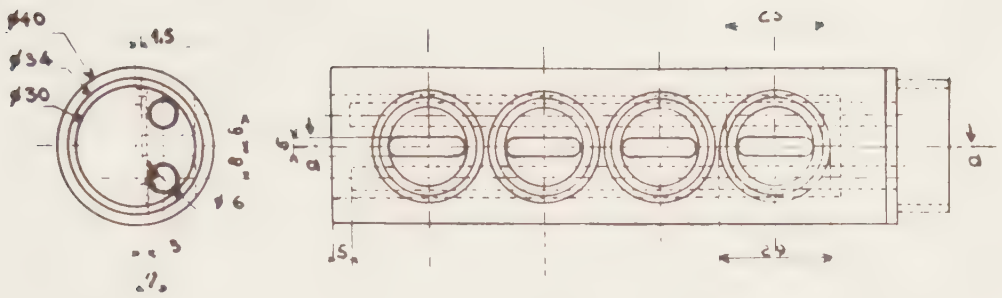
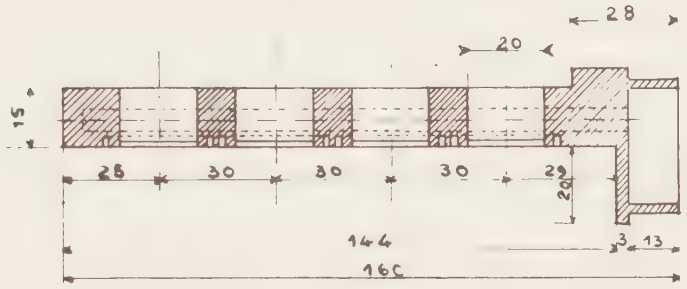

ϕ40
ϕ34
ϕ30
1.5
ϕ6
3
coupe a
a
a
15
25

Fig 14


28
20
15
28
30
30
30
29
20
144
3
13
160

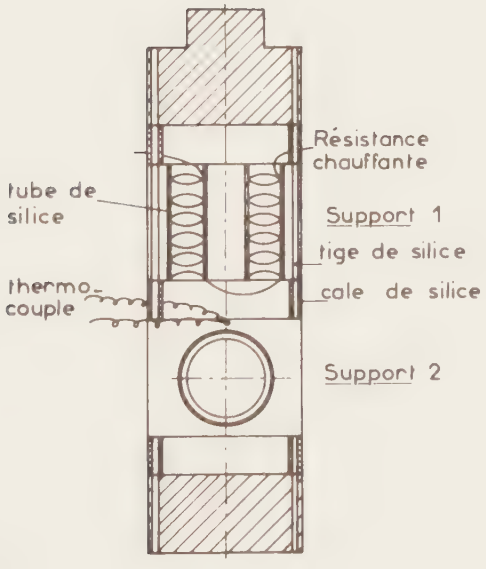

Résistance chauffante
tube de silice
Support 1
tige de silice
thermo-couple
cale de silice
Support 2

Fig. 15

substance fluorescente qui présente les meilleures conditions d'emploi, c'est-à-dire, une bonne sensibilité, une réponse linéaire en intensité, un rendement quantique aussi bon que possible pour une large bande spectrale, un maximum d'émission coïncidant sensiblement au maximum de sensibilité du récepteur (environ 3600-4000 Å pour l'I P 28).

Le salicylate de sodium a été employé par de nombreux auteurs comme substance fluorescente. Sa bande de fluorescence se trouve entre 3900-4400 Angströms, c'est-à-dire dans une région proche du maximum de réponse des photocathodes des photomultiplicateurs commerciaux. Son rendement quantique est généralement considéré comme constant de 500 à 3000 Angströms (17). D'autres substances ont également été utilisées (18) (19) en particulier $CaWO_4$. Le tungstate de calcium, composé minéral, présente l'avantage de ne pas se décomposer à des températures de l'ordre de 300-400° C et de garder ses propriétés de fluorescence, ce qui peut avoir des avantages pour son emploi dans un appareillage à ultravide soumis à des étuvages répétés. Mais pour un emploi à température ordinaire, il nous a paru intéressant d'étudier plus spécialement le comportement du terphényl présentant lui aussi une bonne stabilité ; nous avons entrepris une étude comparative du salicylate de sodium et du terphényl afin de déterminer leurs conditions optimums d'utilisation. L'étude peut se faire par transmission ou réflexion selon les schémas indiqués figure 16.

Nous avons comparé, en transmission, diverses couches ayant comme support des disques de pyrex de 2 mm d'épaisseur disposés près de l'enveloppe du photomultiplicateur et à une distance constante. Ces disques présentent une bonne transmission, supérieure à 92 % pour la bande de fluorescence du salicylate. La figure 17 représente les résultats obtenus en comparant en unités arbitraires le signal recueilli en fonction de la masse de salicylate par unité de surface pour diverses longueurs d'onde ; pour 2500 Angströms nos résultats sont en bon accord avec ceux de Masuda et Seya (20). Toutes les courbes présentent un maximum pour une épaisseur voisine de 0,85 mg/cm^2.

Nous avons essayé également d'améliorer l'adhérence de ces couches en ajoutant une petite quantité de parlodion qui, en couche

mince présente une bonne transparence dans l'U.V. lointain (21). Pour une masse de parlodion de 1/5 à 3/5 de la masse de salicylate, nous avons vérifié qu'une variation de la masse de parlodion n'influence pas le rendement du scintillateur pour des longueurs d'onde supérieures à 1000 Angströms (fig. 18).

La figure 19 montre les réponses comparatives d'une part de couches fluorescentes de salicylate de sodium par transmission et par "réflexion" de salicylate de sodium et de terphényl. On peut conclure que la réponse des couches utilisées par "réflexion" est toujours supérieure au procédé par transmission quelle que soit la longueur d'onde ; cependant ceci est d'autant plus vrai que la longueur d'onde est plus courte. D'autre part le terphényl est nettement supérieur au salicylate utilisé dans les mêmes conditions. Un autre avantage des couches épaisses réside en la plus grande facilité avec laquelle on peut réaliser des couches de propriétés reproductibles et homogènes sur toute leur surface (puisqu'en particulier les propriétés sont indépendantes de l'épaisseur).

Sur la figure 20, est représenté le rapport R du signal en réflexion obtenu avec une couche épaisse de salicylate, les deux couches étant utilisées exactement dans les mêmes conditions, en fonction de la longueur d'onde.

Les couches de terphényl se montrent toujours plus avantageuses puisque R est supérieur à 1, mais un peu moins pour les plus courtes longueurs d'onde. Elles présentent cependant l'inconvénient de subir un effet de vieillissement accompagné d'une diminution de leur rendement ; il est utile de les renouveler assez fréquemment (toutes les 3 à 4 semaines environ).

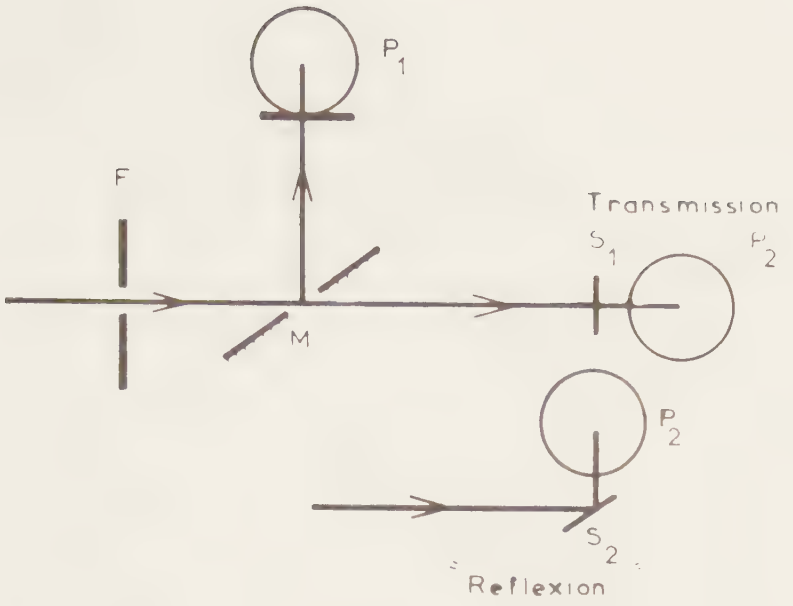


Fig 16

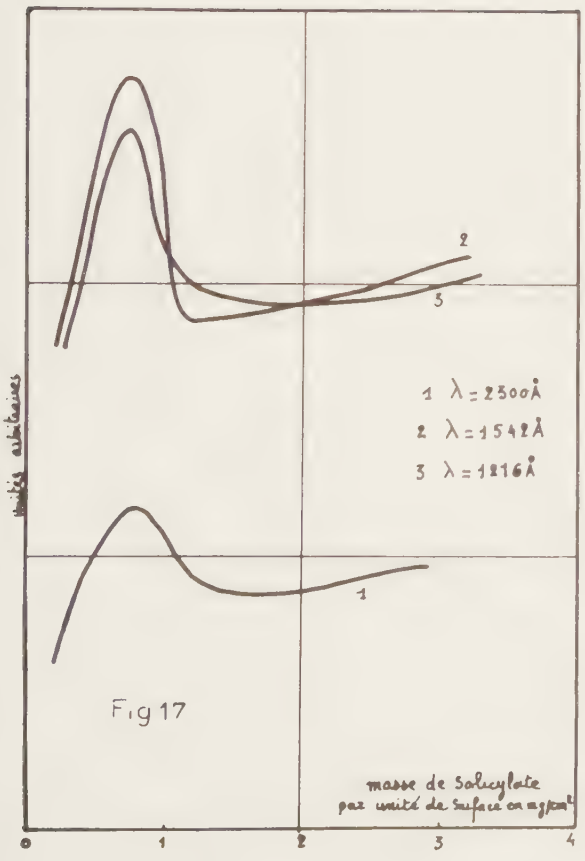


Fig 17

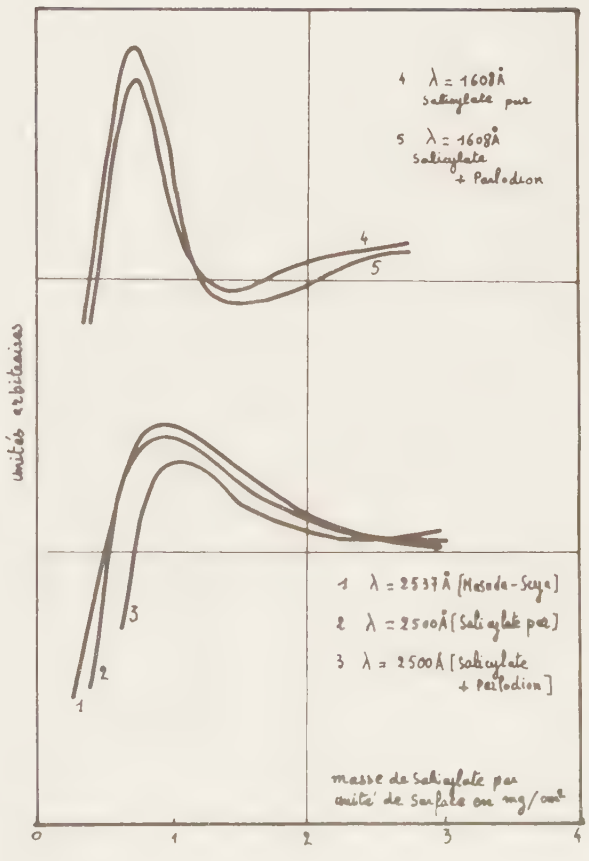


Fig 18

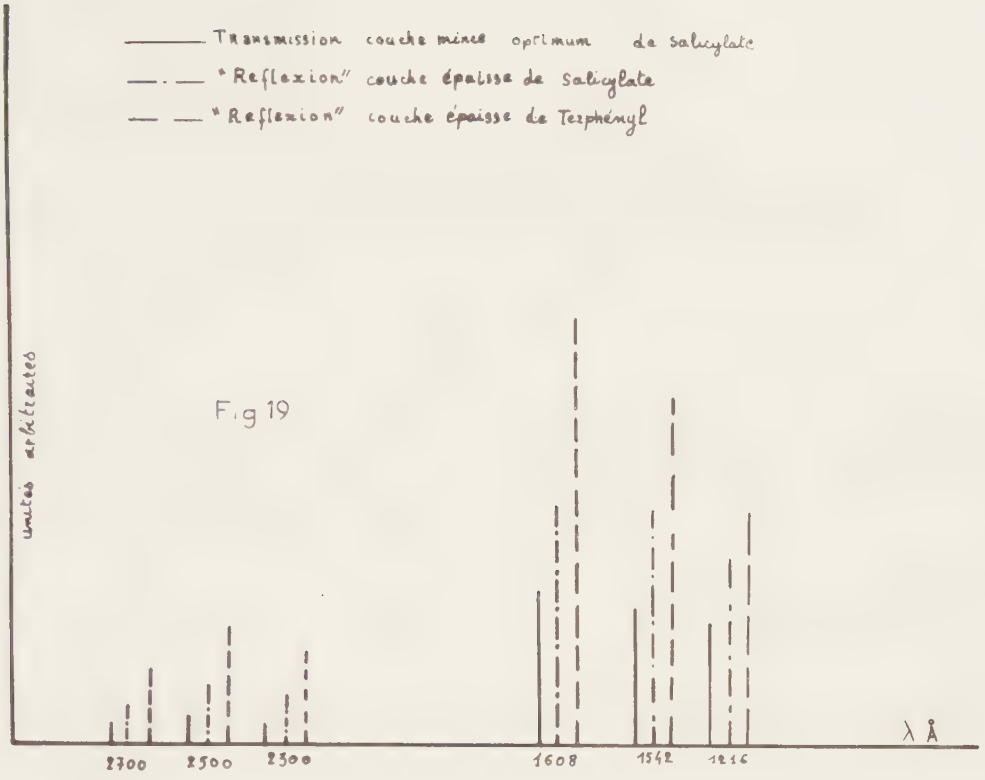

Transmission couche mince optimum de salicylate
"Reflexion" couche épaisse de salicylate
"Reflexion" couche épaisse de Terphényl
unités arbitraires
λ Å
2700
2500
2300
1608
1542
1216

Fig 19

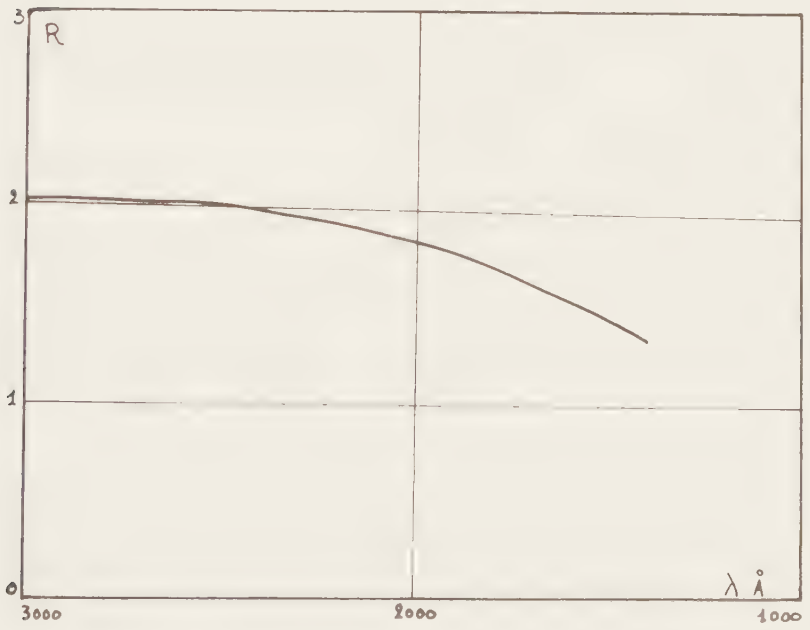

R
3
2
1
0
λ Å
3000
2000
1000

Fig 20

DEUXIEME PARTIE. - DETERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES.

I - INTRODUCTION.

Une onde électromagnétique se propageant dans un milieu conducteur isotrope peut être représentée par l'équation :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \Phi)}$$

Elle provoque dans le milieu un courant de polarisation et un courant ohmique, ce qui en relation avec les équations de Maxwell introduit la constante diélectrique complexe

$$\varepsilon' = \varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}$$

σ étant la conductivité et ε la constante diélectrique du milieu.

D'autre part, il y a affaiblissement de l'onde lumineuse dans le milieu et si on considère l'équation de propagation de l'onde plane dans la direction z

$$\vec{E}_x = \vec{E}_0 e^{i\left|\omega t - \tilde{N} z \frac{2\pi}{\lambda}\right|}$$

$$\vec{E}_x = \vec{E}_0 e^{-\frac{2\pi k z}{\lambda}} e^{i(\omega t - \sigma_o n z)}$$

avec $\sigma_o = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $\tilde{N} = n - ik$ (2-1)

où $\tilde{N}$ est l'indice complexe de réfraction.

Dans le cas le plus général, on dispose d'un certain nombre de méthodes expérimentales pour la détermination des constantes optiques (22, 23, 24, 25). Cependant, dans l'ultra-violet lointain, les possibilités sont moins nombreuses puisque l'ensemble des matériaux est absorbant, et il est assez difficile d'avoir une lumière polarisée intense. Il est encore possible d'utiliser dans l'U.V. lointain des méthodes par transmission mais en opérant avec des couches très minces (de l'ordre

de quelques centaines d'Angströms). Il y a alors deux inconvénients principaux :

- la réalisation de couches homogènes minces et sans support est assez délicate et il est souvent difficile d'avoir des couches aux propriétés bien reproductibles. La détermination précise de l'épaisseur est aussi délicate.
- Les constantes optiques de couches très minces ne seront plus celles du matériau massif.

Malgré ces défauts, ces méthodes ont donné de bons résultats, pour la région spectrale où les métaux deviennent transparents, c'est-à-dire en dessous de leur longueur d'onde critique, comme le montrent les travaux récents de Hunter, Kroger et Tomboulian, Walker *et al* (26, 27, 28, 29).

Nous avons pensé que pour l'ensemble de la région 500 - 3000 Å, il était préférable d'utiliser des méthodes basées sur des mesures de réflexion.

Nous exposerons successivement les 3 méthodes utilisées avec les erreurs qu'elles introduisent.

II - METHODES UTILISANT LA REFLEXION.

A) METHODE DE TOUSEY.

1) Rappels théoriques.

Si on considère la limite de séparation entre deux milieux, homogènes et isotropes, séparés par une surface plane, on peut écrire avec les notations de la figure 21 :

$$r_s = \frac{E^r_{o,s}}{E^i_{o,s}} = \frac{n_o \cos\phi_o - n_1 \cos\phi_1}{n_o \cos\phi_o + n_1 \cos\phi_1} = -\frac{\sin(\phi_o - \phi_1)}{\sin(\phi_o + \phi_1)} \qquad (2\text{-}2)$$

$$r_p = \frac{E^r_{o,p}}{E^i_{o,p}} = \frac{n_1 \cos\phi_o - n_o \cos\phi_1}{n_1 \cos\phi_o + n_o \cos\phi_1} = -\frac{\mathrm{tg}(\phi_o - \phi_1)}{\mathrm{tg}(\phi_o + \phi_1)}$$

$\vec{E}^{i}_{o,s}$ et $\vec{E}^{i}_{o,p}$ sont les deux composantes incidentes du champ électrique respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence.
$\vec{E}^{r}_{o,s}$ et $\vec{E}^{r}_{o,p}$ sont les deux composantes réfléchies du champ électrique respectivement perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence.
n_o et n_1 sont les indices de réfraction des deux milieux considérés.
ϕ_o et ϕ_1 sont respectivement les angles d'incidence et de réfraction.

On a, avec $a - ib = n_1 \cos \phi_1$ (2-3)

et $R_s = |\tilde{r}_s|^2$

$R_p = |\tilde{r}_p|^2$

$$R_s = \frac{(a - \cos \phi_o)^2 + b^2}{(a + \cos \phi_o)^2 + b^2} \tag{2-4}$$

$$R_p = R_s \frac{a^2 + b^2 - 2\, a \sin \phi_o \operatorname{tg} \phi_o + \sin^2 \phi_o \operatorname{tg}^2 \phi_o}{a^2 + b^2 + 2\, a \sin \phi_o \operatorname{tg} \phi_o + \sin^2 \phi_o \operatorname{tg}^2 \phi_o} \tag{2-5}$$

$$2a^2 = \left[(n^2 - k^2 - \sin^2\phi_o)^2 + 4\, n^2k^2\right]^{1/2} + (n^2-k^2 - \sin^2\phi_o) \tag{2-6}$$

$$2b^2 = \left[(n^2 - k^2 - \sin^2\phi_o)^2 + 4\, n^2k^2\right]^{1/2} - (n^2-k^2 - \sin^2\phi_o) \tag{2-7}$$

Pour l'incidence normale ces relations donnent :

$$R_{s_o} = R_{p_o} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \tag{2-8}$$

On obtient aisément le coëfficient de réflexion R_a pour de la lumière naturelle avec la relation

$$R_a = \frac{R_{s_o} + R_{p_o}}{2} \tag{2-9}$$

2) Principe de la méthode de Tousey.

La première des méthodes utilisant le pouvoir réflecteur pour deux incidences a été proposée par Tousey (23) et consiste en la résolution graphique de 2 équations

$$R_1 = f_1(n,k)$$

$$R_2 = f_2(n,k)$$

On trace dans le plan n,k des familles de courbes isoréflectrices pour plusieurs angles d'incidence. Après la mesure du pouvoir réflecteur, l'intersection des 2 courbes isoréflectrices correspondantes doit fournir les valeurs de n et k cherchées (un exemple est donné fig. 22). Simon (30) a présenté une méthode graphique un peu différente qui consiste à tracer dans le plan R_1, R_2 les courbes pour n et k constants. Vasiseck (31) étend les tables à la lumière polarisée p et s, et à un plus grand nombre d'angles d'incidence. Ishiguro et Sasaki (32, 33) proposent des tables plus complètes. Nous avons utilisé également cette méthode en apportant quelques améliorations en ce qui concerne la précision.

Pour celà nous avons établi un programme pour la machine IBM 1620 de la Faculté. Introduisant les valeurs de n et k variant de 0 à 4 avec un pas de $\frac{1}{100}$, nous obtenons les valeurs des pouvoirs réflecteurs pour 4 angles d'incidence $\phi_1 = 20°$, $\phi_2 = 30°$, $\phi_3 = 45°$, $\phi_4 = 60°$.

Pour l'utilisateur, souvent une simple lecture permet la détermination des constantes optiques. Il est d'ailleurs toujours possible de faire une nouvelle table correspondant à un pas de $\frac{1}{1000}$ pour la région des valeurs de n et k à déterminer.

Il est possible également de tracer des abaques dans le plan R_{ϕ_1}, R_{ϕ_2} en traçant les courbes n et k constants (fig. 23, 24, 25).

3) Erreurs.

Les principales erreurs relatives à cette méthode ont déjà été indiquées, par exemple dans l'article de Hunter (34). Nous citerons plus particulièrement :

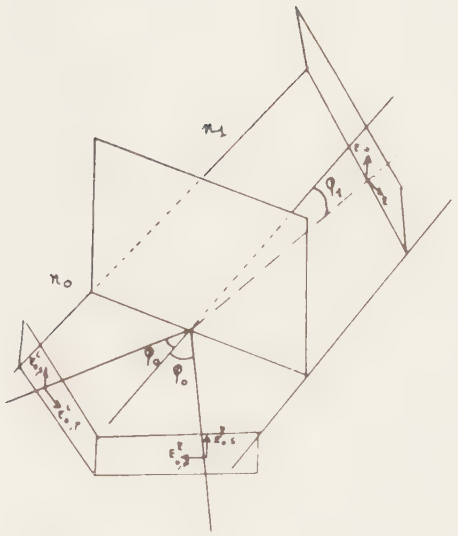


Fig 21

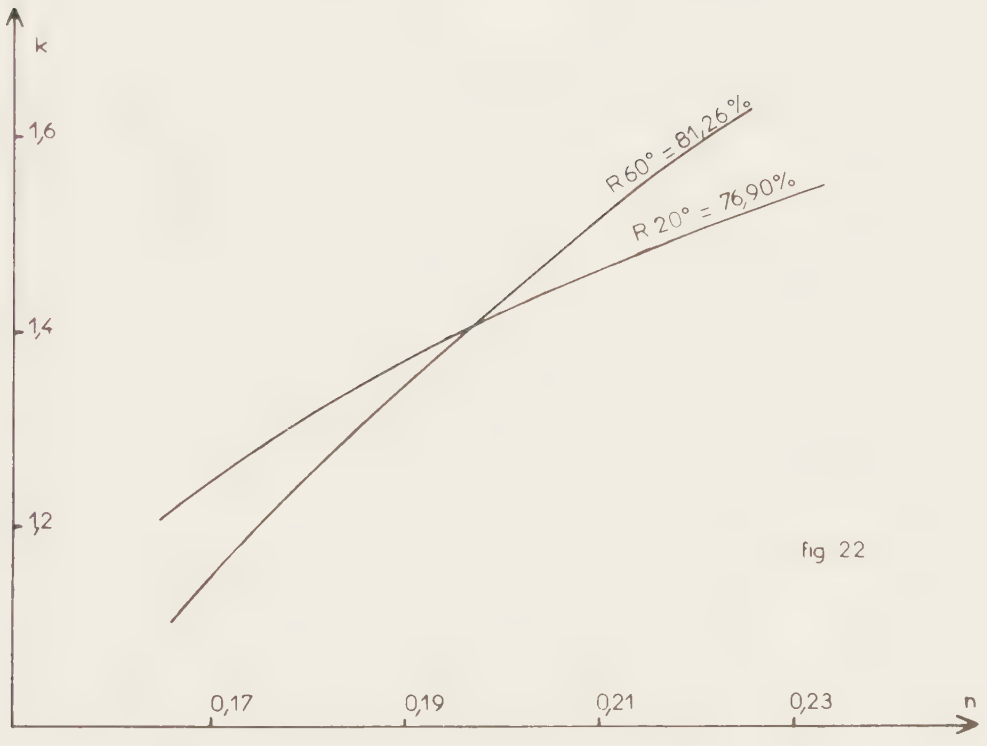


fig 22

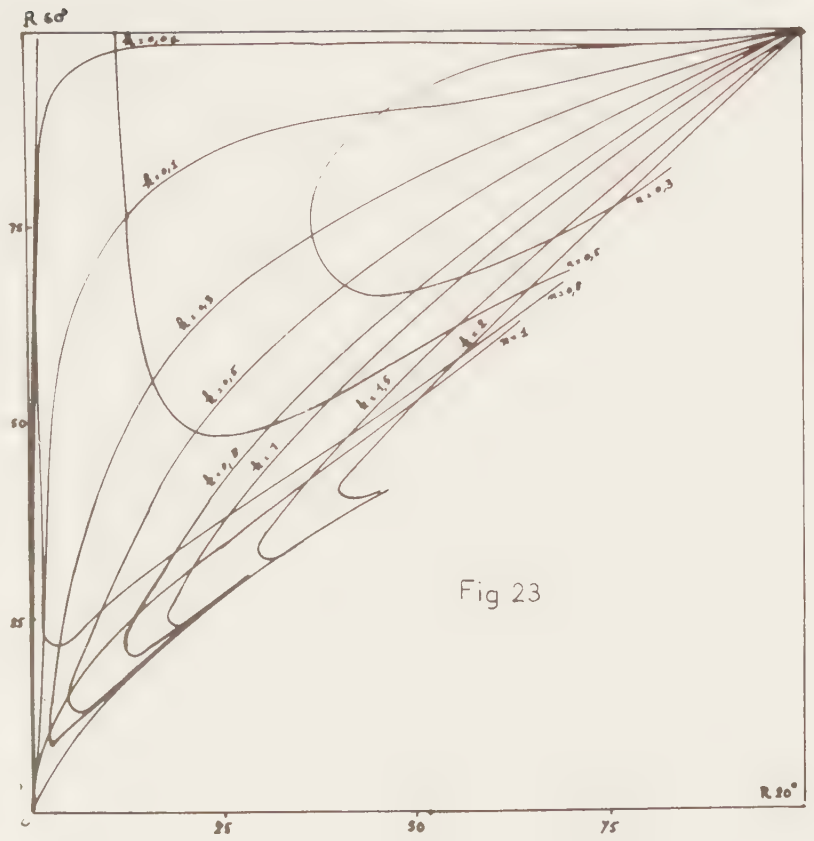


Fig 23

Fig 24

a) Les erreurs provenant du tracé des courbes d'isoréflexion.

En considérant la figure 23, on voit que la précision sur la position du point d'intersection des isoréflectrices dépend évidemment de l'angle sous lequel elles se coupent : la meilleure précision correspond naturellement à des courbes orthogonales. (Pour de grandes valeurs de k par exemple et de faibles valeurs de n, ces courbes sont presque tangentes) (fig. 25). Nous avons précisé la position de ce point d'intersection en utilisant toujours un groupe de 3 isoréflectrices se coupant suivant un triangle (fig. 26). Les valeurs de n et k sont les coordonnées du centre de gravité de ce triangle.

Les trois figures 23, 24, 25 montrent que la précision de la méthode est fonction des valeurs du pouvoir réflecteur.

b) Les erreurs en fonction des valeurs des pouvoirs réflecteurs.

Pour des valeurs moyennes de R (fig. 23) une faible erreur sur R entraîne une erreur assez grande sur n et k, car dans ce domaine l'angle d'intersection des courbes est petit.

Sur la figure 27, les quadrilatères hachurés sont délimités par des courbes d'isoréflexion pour 20° et 60° et pour $\Delta R = \pm 1$ %. Les côtés correspondants aux courbes de réflexion à 60° sont ceux qui font le plus grand angle avec l'axe horizontal. Par les sommets des quadrilatères passe une courbe tendant asymptotiquement vers l'horizontale et représentant la variation de l'erreur sur k suivant les valeurs de n. L'erreur sur n est plus faible que sur k pour ce domaine de valeurs. D'une façon générale, on peut dire que l'ordre de grandeur des erreurs sera très différent pour les deux constantes optiques.

c) Les erreurs sur l'angle d'incidence et le non parallélisme du faisceau.

On sait que R varie très peu pour des incidences proches de la normale, mais qu'il n'en est plus de même pour de grands angles d'incidence. A titre d'exemple, nous avons reporté (fig. 28), les cour-

bes d'isoréflexion R = 80 % pour des angles d'incidence 58, 60 et 62° et la courbe R = 74 % pour un angle d'incidence de 20° dans le plan n, k. On voit que les points d'intersection correspondants s'échelonnent de n = 0,172, k = 1,13 à n = 0,209, k = 1,30 avec comme valeur moyenne correspondant à 60° n = 0,192, k = 1,21 ; ce qui montre que pour certains domaines l'erreur sur les grandes incidences peut conduire à des erreurs appréciables.

Le fait que le faisceau tombant sur l'échantillon soit divergent conduit donc naturellement à un angle d'incidence variable de ± 2°. Il en résulte, comme nous venons de le voir, une certaine erreur particulièrement dans le cas des plus grandes incidences, 60° environ.

d) L'erreur due à la polarisation.

La polarisation créée par la réflexion sur le réseau n'ayant que peu d'effet pour un angle d'incidence inférieure à 20°, nous avons supposé le cas d'une lumière incidente naturelle. Ceci ne s'applique naturellement pas au monochromateur à incidence tangentielle.

B) METHODE DE KRAMERS-KRONIG.

1) Formulation mathématique de la relation de Kramers-Kronig.

La détermination des constantes optiques se fait à partir de l'unique mesure du pouvoir réflecteur sous un seul angle d'incidence. C'est Robinson (35) qui appliqua la première fois la relation de Kramers-Kronig à la détermination des constantes optiques dans l'infra-rouge, en partant des mesures du pouvoir réflecteur en incidence normale. Il s'appuyait, pour celà, sur les travaux de Bode (36) qui furent par la suite développés par Jahoda (37). Depuis, de nombreux auteurs ont utilisé cette méthode aussi bien dans l'infra-rouge que dans l'ultra-violet (38, 39, 40, 41, 42, 43).

La relation de Kramers-Kronig permet, en effet, de calculer le déphasage à la réflexion, à partir du spectre de réflexion en incidence normale, à condition toutefois d'avoir les valeurs correspondant au plus grand intervalle possible de longueur d'onde.

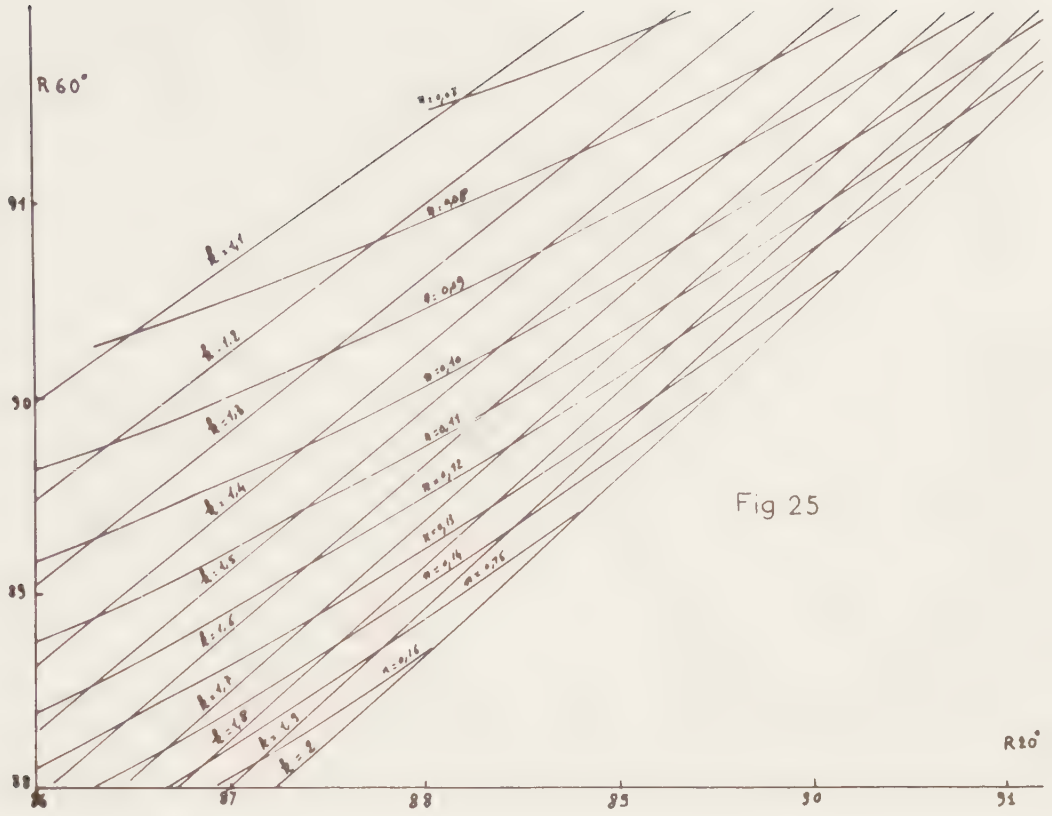

R 60°
91
90
89
88
87
88
89
90
91
R20°

Fig 25

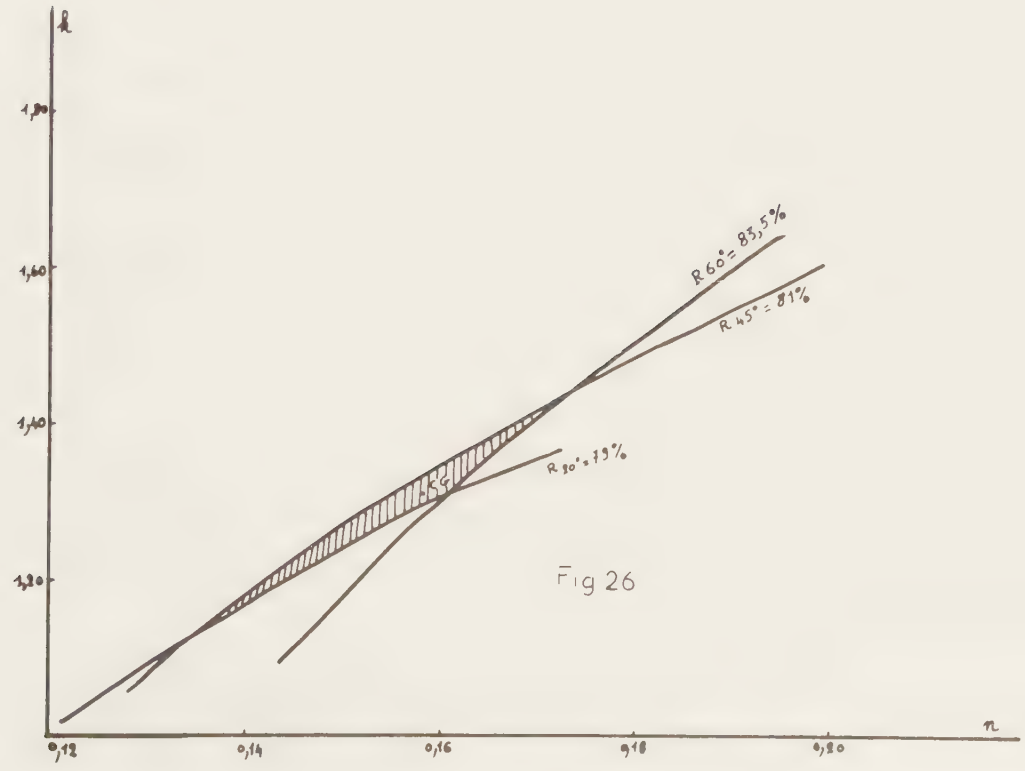

1,80
1,60
1,40
1,20
0,12
0,14
0,16
0,18
0,20
n
R60°= 85,5%
R45° = 81%
R20°= 79%

Fig 26

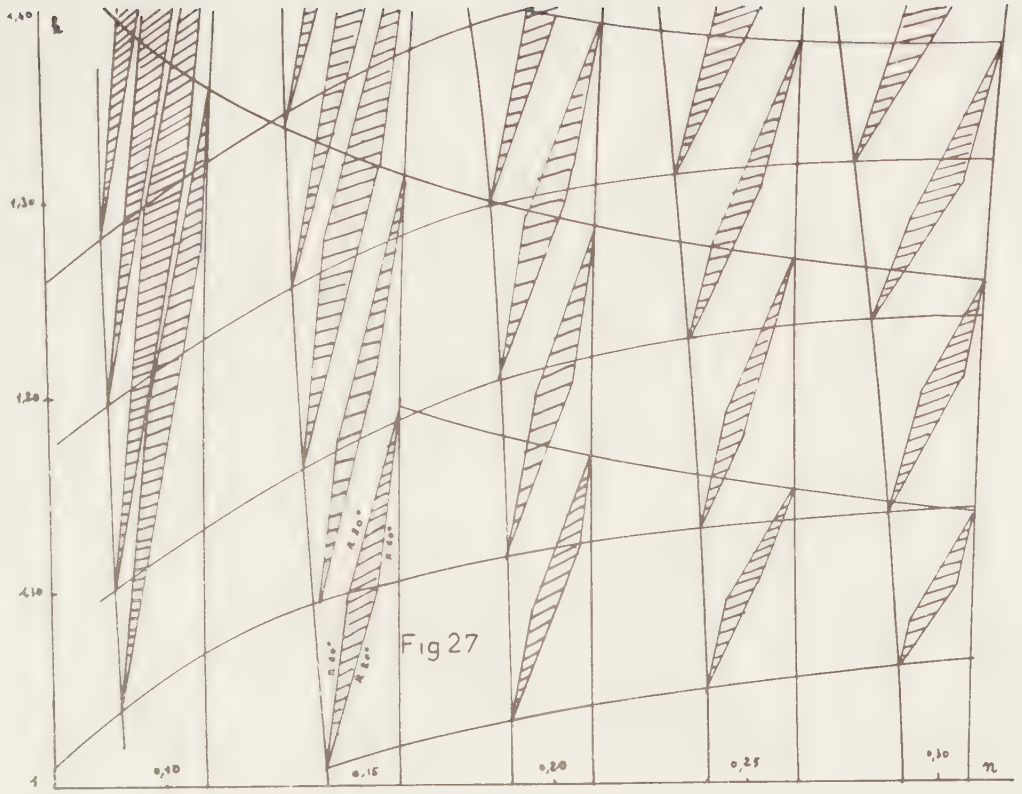

h
1,40
1,30
1,20
1,10
1
0,10
0,15
0,20
0,25
0,30
n

Fig 27

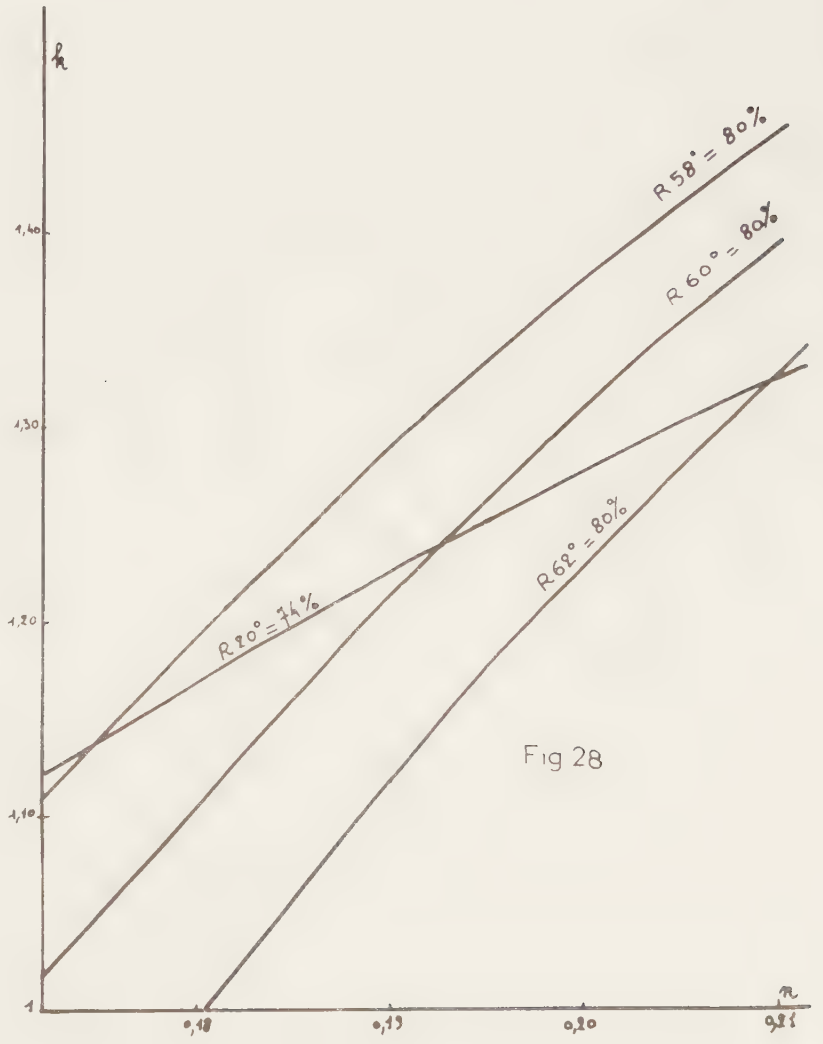

h
1,40
1,30
1,20
1,10
1
R 58° = 80%
R 60° = 80%
R 62° = 80%
R 20° = 74%
0,18
0,13
0,20
n

Fig 28

Le déphasage à la réflexion θ_c est donné par :

$$\theta_c = \frac{2\omega_c}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{Log } (r_o(\omega))}{\omega^2 - \omega_c^2} \, d\omega \qquad (2\text{-}10)$$

ou sous une forme équivalente :

$$\theta_c = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{d \text{ Log } (r_o)}{d\omega} \text{ Log } \left| \frac{\omega + \omega_c}{\omega - \omega_c} \right| d\omega \qquad (2\text{-}11)$$

Nous avons vu que pour un angle d'incidence quelconque ϕ, les équations de Fresnel pour l'amplitude réfléchie s'écrivent :

$$\tilde{r}_s = \frac{a - ib - \cos \phi}{a - ib + \cos \phi}$$

les expressions a et b ayant été données par les relations (2-6) et (2-7) où $\tilde{r}_s$ représente le rapport de l'amplitude réfléchie à l'amplitude du rayonnement incident pour la lumière polarisée dans le plan d'incidence.

En incidence normale, cette relation se réduit à :

$$\tilde{r}_{s_o} = \tilde{r}_{p_o} = r_o = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1}$$

avec $|\tilde{r}_o|^2 = R_o$.

R_o étant le rapport des intensités du rayonnement réfléchi à l'intensité du rayonnement incident, qui est précisément le rapport obtenu expérimentalement.

D'autre part nous avons :

$$\tilde{r}_o = |r_o| \, e^{i\theta} \qquad (2\text{-}12)$$

En séparant les parties réelle et imaginaire entre les équations précédentes, on obtient :

$$n = \frac{1 - r_o^2}{1 + r_o^2 - 2r_o \cos\theta}$$

$$k = \frac{-2r_o \sin\theta}{1 + r_o^2 - 2r_o \cos\theta} \qquad (2\text{-}13)$$

D'après ces équations nous voyons que la détermination de n et k nécessite seulement la connaissance de R_o, mais sur l'ensemble du spectre, théoriquement pour toutes les fréquences de 0 à ∞.

2) Utilisation pratique de la relation de Kramers-Kronig.

La relation de Kramers-Kronig peut s'écrire

$$\theta_c = \frac{1}{\pi} \frac{dA}{d\omega} \int_o^\infty \text{Log} \left| \frac{\omega + \omega_c}{\omega - \omega_c} \right| d\omega \qquad (2\text{-}14)$$

avec $A = \text{Log } r_o(\omega)$ ou en fonction de la fréquence

$$\theta_c = \frac{1}{\pi} \int_o^\infty \frac{dA}{d\nu} \text{ Log } \left| \frac{\nu + \nu_c}{\nu - \nu_c} \right| d\nu$$

Si nous traçons la courbe $\text{Log } r_o(\nu)$ et que nous découpons cette courbe en petits segments rectilignes ayant pour bornes ν_j et ν_{j+1}, la pente de la courbe étant constante dans cet intervalle, $\frac{dA}{d\nu}$ peut donc être sorti du signe somme et

$$\theta_c = \frac{1}{\pi} \sum_{j=1}^{p} \left[\frac{dA}{d\nu} \right]_{\nu_j}^{\nu_{j+1}} \int_{\nu_j}^{\nu_{j+1}} \text{Log } \left| \frac{\nu + \nu_c}{\nu - \nu_c} \right| d\nu$$

L'intégration conduit alors suivant une méthode semblable à celle de Vierne (38) à :

$$\theta_c = \frac{\nu_c}{\pi} \sum_{j=1}^{p} \left[\frac{dA}{d\nu} \right]_{\nu_j}^{\nu_{j+1}} \left| F\left(\frac{\nu_{j+1}}{\nu_c}\right) - F\left(\frac{\nu_j}{\nu_c}\right) \right|$$

Si l'on pose $x = \frac{\nu_j}{\nu_c}$, les fonctions F se mettent sous la forme :

$$F(x) = (x+1)\ \mathrm{Log}\ (x+1) - (x-1)\ \mathrm{Log}\ |x-1|$$

Nous voyons que pour éviter l'indétermination dans le calcul de θ_c il faudra prendre des valeurs de ν_c différentes des ν_j.

3) Procédures d'extrapolation.

Différentes méthodes ont été proposées pour l'extrapolation en dehors du domaine de mesures (par exemple 43, 44, 40).

La méthode d'extrapolation (43) consiste à séparer le spectre en trois domaines $0 - \omega_{mini}$, $\omega_{mini} - \omega_{max}$, $\omega_{max} - \infty$, ω_{mini} et ω_{max} étant respectivement les valeurs du minimum et du maximum de la fréquence bornant le domaine de mesure : θ_c est alors la somme des contributions :

$$\theta_c = \theta_1(\omega_c) + \theta_2(\omega_c) + \theta_3(\omega_c)$$

où θ_1 est la contribution à θ_c de la région $0 < \omega < \omega_{mini}$

θ_2 est la contribution à θ_c du domaine de mesure.

θ_3 est la contribution à θ_c de la région $\omega_{max} < \omega < \infty$.

On a alors :

$$\theta_c = \frac{2\omega_c}{\pi} \int_0^{\omega_{mini}} \frac{\mathrm{Log}\ r_o(\omega)}{\omega^2 - \omega_c^2}\, d\omega + \frac{2\omega_c}{\pi} \int_{\omega_{mini}}^{\omega_{max}} \frac{\mathrm{Log}\ r_o(\omega)}{\omega^2 - \omega_c^2}\, d\omega$$

$$+ \frac{2\omega_c}{\pi} \int_{\omega_{max}}^{\infty} \frac{\mathrm{Log}\ r_o(\omega)}{\omega^2 - \omega_c^2}\, d\omega \qquad (2\text{-}15)$$

Si l'on considère la première intégrale θ_1

$$\theta_1\ (\omega_c) = -\frac{1}{\pi}\ \mathrm{Log}\ r_o(\alpha)\ \mathrm{Log} \left| \frac{\omega_{mini} + \omega_c}{\omega_{mini} - \omega_c} \right|$$

$r_o(\alpha)$ est le coefficient de réflexion moyen pour $0 < \alpha < \omega_{mini}$.
$\theta_2(\omega_c)$ se calcule aisément en se servant des résultats expérimentaux.
$\theta_3(\omega_c)$ peut être calculée de la même manière que $\theta_1(\omega_c)$

$$\theta_3(\omega_c) = -\frac{1}{\pi} \text{Log } r_o(\beta) \text{ Log } \left| \frac{\omega_{max} + \omega_c}{\omega_{max} - \omega_c} \right|$$

$r_o(\beta)$ étant une valeur moyenne de $r(\omega)$ dans le domaine $\omega_{max} < \beta < \infty$. Cette méthode est particulièrement commode dans le cas ou θ_c s'annule dans la zone de mesure pour deux valeurs ω_a et ω_b. En effet si $-\frac{1}{\pi} \text{Log } r_o(\alpha)$ et $-\frac{1}{\pi} \text{Log } r_o(\beta)$ sont considérés comme des constantes C_1 et C_2, on a un système de deux équations à deux inconnues pour les déterminer :

$$C_1 \text{ Log } \left| \frac{\omega_{mini} + \omega_a}{\omega_{mini} - \omega_a} \right| + \theta_2(a) + C_2 \text{ Log } \left| \frac{\omega_{max} + \omega_a}{\omega_{max} - \omega_a} \right| = 0$$

$$C_1 \text{ Log } \left| \frac{\omega_{mini} + \omega_b}{\omega_{mini} - \omega_b} \right| + \theta_2(b) + C_2 \text{ Log } \left| \frac{\omega_{max} + \omega_b}{\omega_{max} - \omega_b} \right| = 0 \qquad (2\text{-}16)$$

On peut alors calculer aisément $\theta_1(\omega_c)$ et $\theta_3(\omega_c)$ d'où θ_c

Une autre méthode (40) consiste à extrapoler les valeurs du pouvoir réflecteur pour le domaine des courtes longueurs d'onde en faisant décroître le pouvoir réflecteur d'une manière logarithmique et en ajustant le coefficient de telle manière que les valeurs du pouvoir réflecteur vers les grandes longueurs d'onde soient identiques aux résultats expérimentaux. C'est cette dernière méthode que nous avons le plus souvent utilisée. Dans notre cas le domaine de mesure correspond à l'intervalle spectral 200-3000 Å, nous avons tout d'abord essayé de compléter notre domaine expérimental grâce aux résultats de mesures donnés par d'autres auteurs. En général, cela est surtout possible du côté des grandes longueurs d'onde (c'est-à-dire pour le visible et l'infrarouge). Cependant il est souhaitable que les mesures aient été faites dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres. On peut aussi remarquer que dans cette région il est souvent possible de considérer R_o comme constant pour les métaux que nous avons étudiés. Nous avons établi

un programme pour l'ordinateur IBM 1620 qui nous fournit les résultats sous forme de tableau. On lit directement les valeurs de n et k ainsi d'ailleurs que ε_1, ε_2, et $-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1})$.

4) Relation de Kramers-Kronig en incidence non normale.

Il est également possible d'utiliser la relation de Kramers-Kronig pour une incidence quelconque (42, 44). Les équations précédentes deviennent alors :

$$\tilde{r}_s = |\tilde{r}_s|\, e^{i\theta} \tag{2-17}$$

où θ est toujours le déphasage pour l'angle d'incidence ϕ_o.

Si :

$$a = \frac{(1 - R_s)\cos\phi_o}{1 + R_s - 2\cos\theta\sqrt{R_s}} \tag{2-18}$$

$$b = \frac{-2\cos\phi_o \sin\theta\sqrt{R_s}}{1 + R_s - 2\cos\theta\sqrt{R_s}} \tag{2-19}$$

avec

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = a^2 - b^2 + \sin^2\phi_o$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = 2ab \tag{2-20}$$

La relation de Kramers-Kronig devient :

$$\theta_{(c)} = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{d\ \mathrm{Log}\ R(\omega)^{1/2}}{d\omega}\ \mathrm{Log}\left|\frac{\omega + \omega_c}{\omega - \omega_c}\right| d\omega \tag{2-21}$$

Le calcul est mené de même manière que précédemment.

Si pour des angles d'incidence voisins de 0°, on peut confondre R, R_s, R_p il n'en est plus de même pour les grands angles et la connaissance de R_s et R_p est nécessaire. Toutefois, pour une lumière incidente non polarisée, on peut écrire :

$R_{45°} = \frac{1}{2}(R_s + R_p)$ et puisque pour $\phi = 45°$ $R_p = R_s^2$ on a

$$R_{45°} = \frac{1}{2} R_s (1 + R_s)$$

Il faut remarquer cependant que les extrapolations sont dans ce cas très délicates et qu'il existe encore moins de résultats expérimentaux pour un angle d'incidence de 45° que pour l'incidence normale. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir utiliser des incidences plus grandes donc des pouvoirs réflecteurs plus élevés.

5) *Erreurs dues à l'application des relations de Kramers-Kronig.*

a) *Erreurs sur les pouvoirs réflecteurs.*

Ce sont vers les grandes longueurs d'onde que les résultats donnés par cette méthode nous ont semblé les plus probants. Cette région correspond aux valeurs les plus grandes des pouvoirs réflecteurs des métaux étudiés donc une faible variation de ceux-ci n'entraîne qu'une faible variation de $\frac{d \text{ Log } (R_o)^{1/2}}{d\omega}$. Par contre, pour les courtes longueurs d'onde ou grandes énergies, cette variation est plus grande car elle correspond à une région de faibles pouvoirs réflecteurs. Enfin, l'influence d'une erreur localisée dans le spectre sur les résultats dépend bien sûr de sa grandeur mais aussi de sa position par rapport au point où l'on calcule le déphasage ; l'erreur a une influence d'autant plus grande que l'on se trouve plus près du point où l'on calcule le déphasage.

b) *Erreurs sur les extrapolations.*

Au contraire, ce sont surtout vers les courtes longueurs d'onde où les résultats expérimentaux sont incomplets et où les extrapolations de forme mathématique ne tiennent pas compte d'absorption X par exemple que les erreurs sont les plus importantes.

c) *Erreurs sur l'angle d'incidence.*

Les pouvoirs réflecteurs obtenus sous une incidence plus grande que la normale et jusqu'à 20° sont souvent utilisés dans l'application des relations de Kramers-Kronig en incidence normale.

Cette façon de faire peut amener une erreur qui n'est pas négligeable. En effet, le déphasage obtenu n'est plus celui correspondant à un angle d'incidence nul mais celui obtenu pour l'angle d'incidence effectif et n et k doivent être calculés par l'intermédiaire de a et b comme nous l'avons indiqué dans le cas de l'incidence non normale.

C) METHODE UTILISANT LE TAUX DE POLARISATION.

Nous résumerons très rapidement cette méthode déjà décrite par ailleurs (45) et valable pour le monochromateur à incidence tangentielle, c'est-à-dire dans tous les cas où l'échantillon reçoit de la lumière polarisée.

Si nous nous reportons à la relation que nous avons indiquée au début de ce chapitre, on a :

$$\begin{aligned} a^2 - b^2 &= n^2 - k^2 - \sin \phi_o \\ ab &= nk \end{aligned} \qquad (2\text{-}20)$$

Si nous posons :

$$p = \frac{(a - \sin \phi_o \operatorname{tg} \phi_o)^2 + b^2}{(a + \sin \phi_o \operatorname{tg} \phi_o)^2 + b^2}$$

$$q = \frac{(a - \cos \phi_o)^2 + b^2}{(a + \cos \phi_o)^2 + b^2}$$

On obtient :

$$R_s = q \qquad \text{et} \quad R_p = qp$$

On peut introduire T le taux de polarisation de la lumière émergeant du monochromateur donné par

$$T = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s}$$

(I_p et I_s sont respectivement les intensités des projections du vecteur champ électrique sur le plan d'incidence et sur la normale à ce plan).

On a également

$$R_a = \frac{1}{2} \left| R_p(1 + T) + R_s(1 - T) \right|$$

$$R_a = \frac{q}{2} \left| p(1 + T) + (1 - T) \right|$$

Pour un angle d'incidence de 45° on a p = q.

D'autre part, si l'on fait deux mesures, l'une avec l'axe de mesure faisant un angle α avec la verticale, l'autre un angle $\alpha + \frac{\pi}{2}$ cela revient à intervertir les valeurs de I_p et I_s dans l'équation donnant T.

On peut alors écrire :

$$R_a(45°, \alpha) = \frac{q}{2} \left| p(1 + T) + 1 - T \right|$$

$$R_a(45°, \alpha + \tfrac{\pi}{2}) = \frac{q}{2} \left| p(1 - T) + 1 + T \right|$$

On peut déduire T de ce système d'équations.

La courbe de la figure 29 représente le taux de polarisation obtenu en fonction de la longueur d'onde pour le réseau utilisé dans le monochromateur en incidence tangentielle. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs pour des conditions similaires et en particulier avec le fait que T s'annule pour la tache centrale.

Nous avons fait les calculs de n et k à partir des pouvoirs réflecteurs mesurés à 60° d'incidence et avec le taux de polarisation donné figure 29.

L'intérêt de cette méthode réside principalement dans le fait qu'elle ne nécessite de mesures que pour un seul angle d'incidence, et qu'on peut le prendre aussi grand que 60°, ce qui est très intéressant étant donné les faibles pouvoirs réflecteurs dans ce domaine spectral. Toutefois, cette méthode impose les mesures dans deux positions perpendiculaires pour un angle d'incidence donné, nécessitant donc la rotation de la tourelle de mesure. Il est aussi nécessaire de connaître d'une façon précise le taux de polarisation T. Or il varie dans le temps. Il faut donc le déterminer avant chaque mesure.

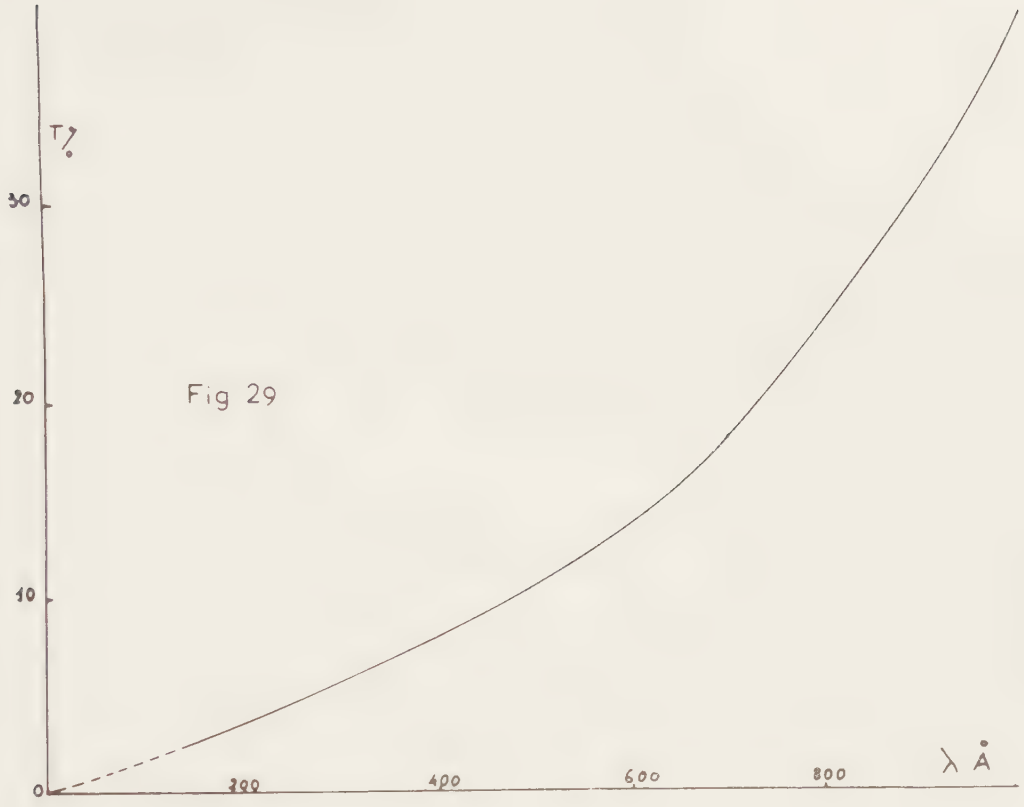

T°
30
20
10
0
300
400
600
800
λ Å

Fig 29

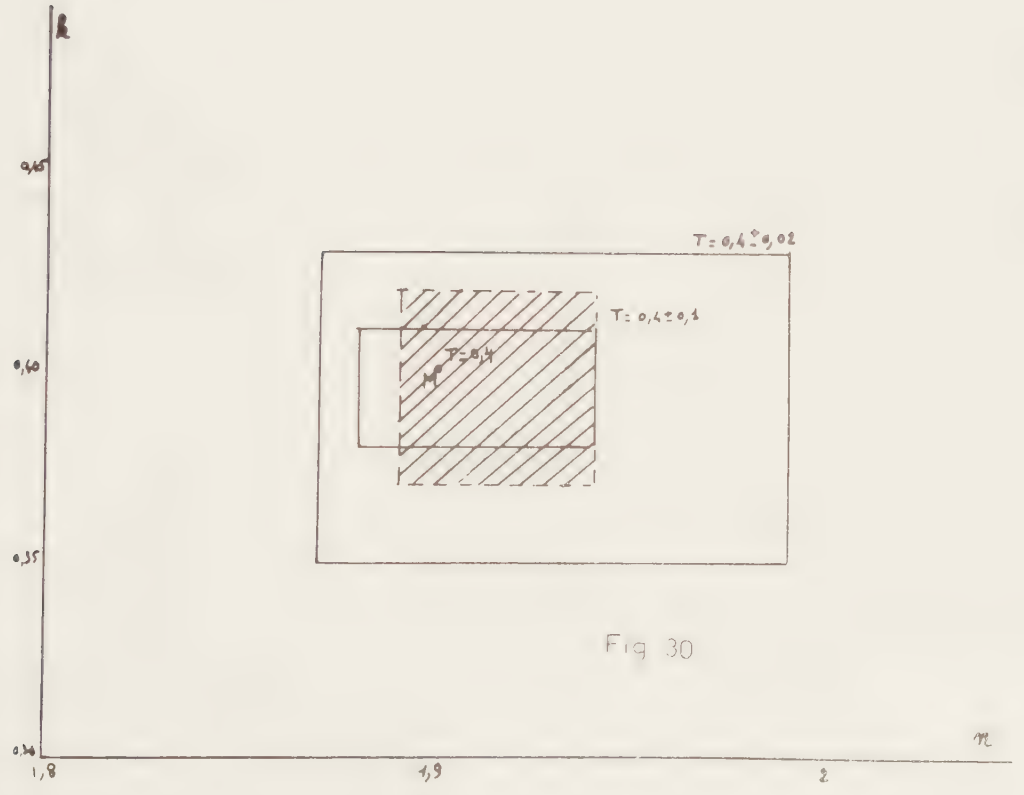

0,45
0,40
0,35
1,8
1,9
2
T = 0,4 ± 0,02
T = 0,4 ± 0,1
P = 0,4

Fig 30

Erreurs.

Nous donnerons seulement un exemple montrant l'ordre de grandeur des erreurs relatives à cette méthode.

Considérons le point M correspondant à T = 0,4 et n = 1,9 k = 0,4. Si l'on suppose données les valeurs de R, les domaines d'incertitude pour T = 0,40 ± 0,01 et T = 0,40 ± 0,02 sont représentés par les rectangles correspondants sur la figure 30. Si l'on suppose T non entaché d'erreur, des variations de ± 1 % sur R conduisent au rectangle hachuré.

III - CONCLUSIONS.

Nous avons exposé trois méthodes de détermination des constantes optiques avec leurs principales incertitudes et en montrant en particulier que ces dernières sont grandement fonction des valeurs de n et k donc tout compte fait du domaine spectral. Etant donné qu'il est difficile pour un certain couple de valeurs de n et k de dire quelle est exactement la méthode conduisant à l'erreur minimum et que cette méthode varie avec chaque point, nous avons utilisé deux méthodes ou même trois et avons admis les résultats comme valables, lorsque l'accord était bon entre ces méthodes. Ainsi pour le domaine spectral 500-3000 Å (monochromateur à incidence normale) nous avons utilisé la méthode des deux angles d'incidence, pour la région 1000 - 200 Å (monochromateur à incidence tangentielle) la méthode précédente et celle du taux de polarisation et pour tout le domaine la méthode de K.K. Bien entendu, la région commune aux deux monochromateurs 500 - 1000 Å permet une comparaison supplémentaire.

TROISIEME PARTIE.

CONSIDERATIONS THEORIQUES.

I - INTRODUCTION.

Nous avons vu au chapitre précédent différentes méthodes qui permettent d'obtenir les constantes optiques d'un matériau.

Nous considérerons ces constantes optiques comme des nombres pouvant décrire la propagation d'une onde plane électromagnétique dans le milieu étudié, en particulier elles peuvent mesurer la vitesse et l'atténuation de l'onde dans le milieu. Les matériaux étant constitués de particules de nature électrique, l'onde électromagnétique est un des moyens les plus naturels pour étudier leur constitution, et la variation des constantes optiques en fonction de la fréquence apportera donc en conséquence des renseignements très importants sur la constitution fondamentale de ces matériaux. En partant des équations classiques de Maxwell, nous rappellerons rapidement les expressions des constantes optiques, puis les interactions optiques avec les solides étant également régis par la mécanique quantique, il nous faudra relier ces définitions au processus quantique.

II - DEFINITION DES CONSTANTES OPTIQUES.

Les constantes optiques sont définis à partir des équations de Maxwell (46) pour une onde électromagnétique dans un conducteur homogène.

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma \vec{E} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \sigma \vec{E} \qquad (3\text{-}1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \qquad (3\text{-}2)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \qquad (3\text{-}3)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \qquad (3\text{-}4)$$

ε est la constante diélectrique

μ la perméabilité

σ la conductibilité électrique du milieu

L'équation d'une onde se propageant dans le milieu peut s'écrire :

$$\nabla^2\vec{E} - \sigma\,\mu\,\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} - \varepsilon\,\mu\,\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = 0 \qquad (3\text{-}5)$$

$$\nabla^2\vec{H} - \sigma\,\mu\,\frac{\partial\vec{H}}{\partial t} - \varepsilon\,\mu\,\frac{\partial^2\vec{H}}{\partial t^2} = 0 \qquad (3\text{-}6)$$

Les équations (3-5) et (3-6) admettent pour solution :

$$\vec{E} = \vec{E}_o e^{i\omega(t - \frac{\tilde{N}z}{c})} \qquad (3\text{-}7)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_o e^{i\omega(t - \frac{\tilde{N}z}{c})} \qquad (3\text{-}8)$$

avec $\tilde{N} = n - ik$ où (3-9)

n est appelé indice de réfraction

k est appelé indice d'extinction (47)

Le flux est défini par le vecteur de Poynting :

$$\vec{P} \text{ ou } \vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H} \qquad (3\text{-}12)$$

et le coefficient α qui décrit la variation de flux par unité de longueur de matière traversée

$$\frac{1}{|\vec{S}|} \wedge \frac{d|\vec{S}|}{dz} = -\alpha \qquad (3\text{-}13)$$

D'après les équations précédentes on peut voir que (3-7), (3-8), (3-9), (3-12), (3-13) donnent

$$\frac{1}{|\vec{S}|} \wedge \frac{d|\vec{S}|}{dz} = -\frac{4\pi k}{\lambda} \qquad (3\text{-}14)$$

$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ étant le coefficient d'absorption.

III - RELATION ENTRE LES DIFFERENTES CONSTANTES.

En remplaçant dans (3-1) et (3-2) $\vec{E}$ et $\vec{H}$ par leur expression obtenue pour (3-7) et (3-8) nous obtenons :

$$-i\omega \frac{\tilde{N}}{c} \vec{H} = (\sigma - i\omega\varepsilon)\vec{E} \qquad (3\text{-}16)$$

$$i\omega \frac{\tilde{N}}{c} \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \qquad (3\text{-}17)$$

d'où l'on a :

$$N^2 = c^2 \mu\varepsilon - \frac{ic^2\sigma\mu}{\omega} \qquad (3\text{-}18)$$

comme $$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_o \varepsilon_o}}$$

nous obtenons

$$\tilde{N}^2 = \frac{\mu\varepsilon}{\mu_o\varepsilon_o} - \frac{i\sigma\mu}{\omega\mu_o\varepsilon_o} \qquad (3\text{-}19)$$

Nous pouvons écrire $\mu = \mu_o$ et en égalant (3-19) à (3-9) et en séparant les parties réelle et imaginaire nous obtenons :

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_o} & (3\text{-}20) \\ 2nk = \dfrac{\sigma}{\varepsilon_o \omega} & (3\text{-}21) \end{cases}$$

en résolvant (3-20) et (3-21), on a :

$$\begin{cases} k^2 = \dfrac{-K_e + \sqrt{K_e^2 + (\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_o})^2}}{2} & (3\text{-}22) \\ n^2 \quad \dfrac{K_e + \sqrt{K_e^2 + (\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_o})^2}}{2} & (3\text{-}23) \end{cases}$$

$K_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}$ est la constante diélectrique relative.

Dans l'équation (3-19), $\tilde{N}^2$ peut être considéré comme étant la somme des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique relative complexe K_i

$$\tilde{N}^2 + \tilde{K}_i = K_1 + iK_2 \qquad (3\text{-}24)$$

d'où

$$\begin{cases} K_1 = n^2 - k^2 & (3\text{-}25) \\ K_2 = 2nk & (3\text{-}26) \end{cases}$$

De très nombreux auteurs utilisent encore le système c g s, les relations (3-25) et (3-26) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 = 2nk \end{cases}$$

IV - THEORIE CLASSIQUE DE L'ELECTRON LIBRE.

Le modèle de l'électron libre a été établi successivement par (48), (49), (50), (51), (52) et (53). Dans ce modèle les électrons de conduction sont considérés comme étant des particules libres de déplaçant dans un champ électrique périodique et soumis à un certain amortissement. Le terme correspondant s'exprimera suivant la direction y :

$$F_a = - \gamma \frac{dy}{dt}$$

si le champ électrique est $\vec{E}_y = \vec{E}_o e^{i\omega t}$.

γ est la constante d'amortissement. On définit aussi son inverse $\tau = 1/\gamma$ comme le temps de relaxation.

Si m est la masse de l'électron libre, on peut écrire :

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + m \gamma \frac{\partial y}{\partial t} = - e \vec{E}_o e^{i\omega t} \qquad (3\text{-}27)$$

dont la solution est :

$$y = \frac{e}{m} x \frac{1}{\omega(\omega - i\tau^{-1})} \vec{E}_y \qquad (3\text{-}28)$$

Or la polarisabilité P est donnée par les relations :

$$P = - Ney \qquad (3\text{-}29)$$

$$K_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_o \vec{E}y} \qquad (3\text{-}30)$$

dans l'équation (3-29) N est le nombre d'électrons libres par unité de volume.

d'où
$$P = \frac{-Ne^2}{m} \times \frac{1}{\omega(\omega - \frac{i}{\tau})} \vec{E}y \qquad (3\text{-}31)$$

$$K_e = 1 - \frac{Ne^2}{m\varepsilon_o} \left[\frac{1}{\omega(\omega - \frac{i}{\tau})} \right] \qquad (3\text{-}32)$$

et
$$\begin{cases} K_1 = 1 - \dfrac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega^2\tau^2 + 1} & (3\text{-}33) \\ K_2 = \dfrac{1}{\omega\tau} \times \dfrac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega^2\tau^2 + 1} & (3\text{-}34) \end{cases}$$

avec
$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_o} \qquad (3\text{-}35)$$

Dans le cas idéal d'un gaz d'électrons libres les constantes optiques peuvent facilement être obtenues en utilisant (3-33), (3-34), (3-25) et (3-26).

D'après ces relations si $\tau \to \infty$, on a :

si $\omega < \omega_p$ $\qquad K_2 = 2nk = 0$

$$n = 0$$

$$k = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\omega^2} - 1}$$

si $\omega_p < \omega$
$$\begin{cases} n = \sqrt{1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2}} \\ k = 0 \end{cases}$$

De ces équations nous pouvons calculer le pouvoir réflecteur :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (3\text{-}36)$$

$R = 1$ pour $\omega < \omega_p$ et décroit rapidement jusqu'à des valeurs très faibles pour la fréquence $\omega = \omega_p$, la substance devenant transparente pour $\omega > \omega_p$. Un tel comportement du pouvoir réflecteur est très important et en rapport avec les oscillations collectives d'électrons. Nous avons représenté figure 31 et figure 32 les allures de $R(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ suivant la théorie de Drude. Un tel comportement a bien été vérifié expérimentalement, la chute du pouvoir réflecteur se produisant soit dans l'infrarouge, soit dans le visible, soit dans l'ultraviolet lointain. Il est remarquable qu'une théorie aussi simple puisse rendre compte d'une manière aussi exacte du comportement optique de certains métaux.

V - THEORIES QUANTIQUES.

1) Définitions générales.

La description de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les électrons du solide dans le cadre de la mécanique quantique a été abordé de deux manières différentes. D'abord elle a été faite en considérant l'excitation individuelle d'un électron (Seitz (47), Cohen (54), Ehrenreich et Cohen (55)) d'où le nom d'approximation à un électron puis plus récemment de nombreux travaux théoriques (Pines (56), Nozières et Pines (57, 58)) décrivent la réponse du solide dans le cadre d'une réponse collective des électrons. Nous sommes alors devant un problème à N corps.

La mécanique quantique faisant intervenir le vecteur d'onde k de l'électron, il est nécessaire de considérer, ce que devient le réseau cristallin dans un espace de même dimension que les vecteurs d'onde. Soient $\vec{a}_1$, $\vec{b}_1$, $\vec{c}_1$ les vecteurs de translation primitifs du réseau cristallin, les vecteurs du réseau réciproque $\vec{a}_2$, $\vec{b}_2$, $\vec{c}_2$ sont définis par :

$$\vec{a}_1 . \vec{a}_2 = \vec{b}_1 . \vec{b}_2 = \vec{c}_1 . \vec{c}_2 = 1$$

$$\vec{a}_2 . \vec{b}_1 = \vec{a}_2 . \vec{c}_1 = \vec{b}_2 . \vec{c}_1 = \vec{b}_2 . \vec{a}_1 = \vec{c}_2 . \vec{a}_1 = \vec{c}_2 . \vec{b}_1 = 0$$

le vecteur $\vec{a}_2$ est perpendiculaire au plan de $\vec{b}_1$ et $\vec{c}_1$

$$\vec{a}_2 = \frac{\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1}{\vec{a}_1 . (\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1)}$$

On construit dans cet espace réciproque une cellule unité qui possède la totalité des symétries du réseau cristallin direct. Une telle cellule sera obtenue géométriquement à partir d'un point du réseau pris comme origine k = 0 ; de cette origine on trace des vecteurs $\vec{K}$ joignant ce point aux autres points du réseau réciproque, chacun de ces vecteurs est coupé perpendiculairement par des plans et le plus petit volume possible déterminé par ces plans est appelé première zone de Brillouin (59). Les points sur la surface de la zone de Brillouin doivent donc satisfaire à l'équation de Bragg :

$$2k.\vec{K} + \vec{K}^2 = 0 \qquad \text{où } \vec{K} \text{ est le vecteur du réseau réciproque.}$$

La première zone de Brillouin correspond aux limites de diffraction du 1er ordre. Il faut remarquer que la forme et le volume de la zone de Brillouin sont déterminés uniquement par les paramètres géométriques du cristal. Puisqu'il n'y a que peu de structures différentes dans lesquelles cristallisent normalement les métaux, les constructions de zones de Brillouin sont aujourd'hui bien connues. Ces zones étant une conséquence de la symétrie de translation du cristal on doit aussi faire intervenir toutes les opérations de symétrie possibles du système cristallin considéré : rotation, réflexion, inversion, etc... Les propriétés de symétrie ont en particulier été étudiées par Bouckaert, Smoluchowski et Wigner (60) et les propriétés de symétrie des fonctions d'onde en différents points de la zone ont été détaillées dans de nombreux articles [par exemple Callaway (61, 62)].

Dans le cas du réseau cubique à face centrée nous pouvons définir la zone de Brillouin par des vecteurs $\vec{K}$ tels que :

$$\vec{b}_1 = 2\pi/\vec{a}(1,0,0) \qquad \vec{b}_2 = 2\pi/\vec{a}(1/2,1/2,1/2)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi/\vec{a}(1,1/2,0)$$

D'une manière générale :

Le volume de la zone sera donné par

$$V_{Z.B.} = \vec{b}_1(\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3)$$

Le volume de la cellule de base du réseau direct est :

$$\Omega = \vec{a}_1.(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)$$

or $\vec{b}_1 = \dfrac{2\pi(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}{\vec{a}_1.(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$ $\vec{b}_2 = \dfrac{2\pi(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}{\vec{a}_1.(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$ $\vec{b}_3 = \dfrac{2\pi(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)}{\vec{a}_1.(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$

Le volume de la zone de Brillouin sera alors :

$$V_{Z.B.} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

Il est possible de caractériser tous les états électroniques par des vecteurs k se trouvant à l'intérieur ou sur la surface de la zone de Brillouin. Si 2N est le nombre d'états de la zone de Brillouin (le facteur 2 est introduit pour tenir compte du spin), dans un volume d^3k de la zone il y aura $dn = \dfrac{2N}{\frac{(2\pi)^3}{\Omega}}\, d^3k$ états. Or le nombre d'états d'énergie est égal au nombre de cellules unités dans le cristal ; donc si V est le volume du cristal $N = \dfrac{V}{\Omega}$

$$d = \frac{2V}{(2\pi)^3}\, d^3k$$

la densité sera le nombre d'états par unité de volume :

$$d = \frac{2}{(2\pi)^3}\, d^3k$$

la densité d'états par intervalle d'énergie dE sera alors :

$$G(E) = \frac{DN}{dE} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{dE} \qquad (3\text{-}37)$$

L'intégrale doit être prise sur tout le volume de l'espace k délimité par deux surfaces d'énergie constante E et E + dE, ce volume sera alors :

$$\int \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE$$

et la densité d'états

$$G(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|} \qquad (3\text{-}38)$$

Dans le modèle de l'électron libre, l'équation de Schrödinger pour un électron s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi$$

et sa solution est :

$$\psi = \frac{1}{V^{1/2}} e^{ik.\vec{z}}$$

où $$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Nous voyons d'après cette relation que dans ce cas les surfaces d'énergie constante sont des sphères dans l'espace si nous appliquons cette relation à l'équation précédente :

$$|\nabla_k E| = \frac{\hbar^2 k}{m} = \hbar \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2}$$

D'après les principes de la statistiques de Fermi, à la température de 0°K, tous les états compris entre 0 et une certaine énergie E_F sont remplis par tous les électrons, on a alors si n est le nombre d'électrons par unité de volume :

$$n = \int_0^{E_F} G(E) dE$$

ce qui donne :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

appelé énergie de Fermi.

Phillips (63) a défini une densité d'états combinés pour les transitions interbandes.

$$J(\omega) = \frac{dN}{dE_{jj'}} = \frac{1}{V_{BZ}} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k (E_j(k) - E_{j'}(k))|} \qquad (3\text{-}39)$$

L'intégrale doit être prise sur $E_j - E_{j'}$, correspondant à une énergie de transition constante donnée par la loi de conservation d'énergie

$$\hbar\omega = E_j(k) - E_{j'}(k) = E_{jj'}(k)$$

Une étude analytique de $\frac{dN}{dE_{jj'}}$ montre des points singuliers pour les fréquences telles que

$$\nabla_k (E_{jj'}(k)) = 0$$

Phillips a donné une description du comportement analytique de la densité d'états combinés pour des points critiques, en utilisant un développement en série de Taylor de $E_j(k) - E_{j'}(k)$ aux alentours d'un point critique k_o. En supposant dans le cas le plus simple que E varie comme k^2 aux environs de ce point, on a :

$$E_j(k) - E_{j'}(k) = \hbar\omega_o(k_o) + \sum_{i=1}^{z} a_i (k_i - k_{o,i})^2$$

en remplaçant dans la relation (3-39) on obtient la densité d'états combinés en fonction des valeurs de a_i. La pente de la courbe représentant la densité d'états combinés en fonction de la fréquence est déterminée par les signes des a_i. Ces courbes sont représentées fig. (34).

Pour les points critiques M_o les signes de a_i sont tous positifs (fig. a). Pour les points M_3 ils sont tous négatifs (fig. d). Pour les points M_1 et M_2 (fig. b et c) les a_i sont négatifs et positifs, ces points M_1 et M_2 peuvent être dégénérés pour donner un pic (fig. e). Les différents types de singularités M_o, M_1, M_2, M_3 sont connus sous le nom de singularité de Van Hove (64). Selon Phillips (65), il existe une relation étroite entre $\varepsilon_2(\omega)$ et la densité d'états combinés comme le montre la figure relative au germanium fig. (35).

2) Constante diélectrique des solides.

Selon Nozières et Pines (66) la constante diélectrique peut être exprimée sous la forme :

$$\tilde{\varepsilon}\,(\vec{K},\omega) = \left(1 - \frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2}\right) + \frac{4\pi e^2}{h\omega^2}\left[\sum_{\nu}\left(\frac{\vec{j}^{+}_{o,\nu}(\vec{K})\,\vec{j}^{-}_{\nu,o}(\vec{K})}{\omega - \omega_{\nu,o} + iS} - \frac{\vec{j}_{o,\nu}(\vec{K})\,\vec{j}^{+}_{\nu,o}(\vec{K})}{\omega + \omega_{\nu,o} + iS}\right)\right]_{S\to O} \qquad (3\text{-}40)$$

où $\vec{K}$ est le vecteur d'onde associé au rayonnement

$\vec{j}$ est un opérateur défini comme :

$$\vec{j} = \sum_i \left(\frac{\vec{P}_i}{m} + \frac{\hbar\vec{K}}{2m}\right) e^{-i\vec{K}.\vec{r}_c}$$

N représente la densité d'électrons.

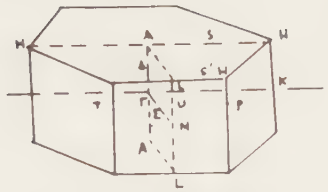
S a été introduit pour tenir compte du principe de causalité qui implique que la réponse du solide ne peut précéder le champ appliqué. L'indice o correspond à un état non perturbé et l'indice ν aux autres états électroniques.

Si nous considérons la constante diélectrique comme relative à un milieu isotrope et en appliquant la relation

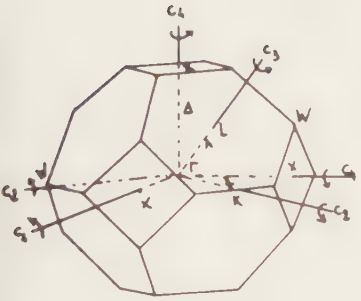
$$\lim_{S\to o} \frac{1}{x + iS} = P\,\frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$$

où P indique qu'il faut prendre la valeur principale.

L'équation (3-40) devient :



réseau hexagonal



réseau cubique face centrées

Fig33

Zones de Brillouin

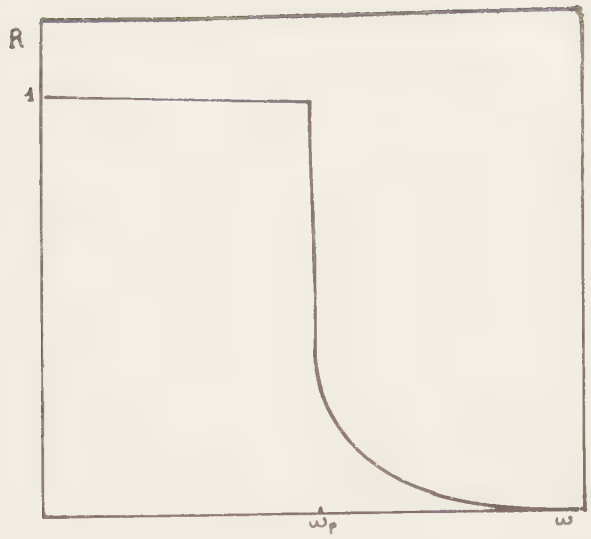


Fig31

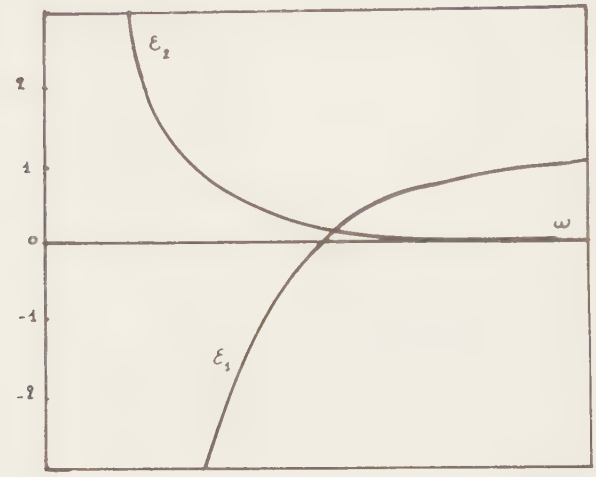


Fig 32

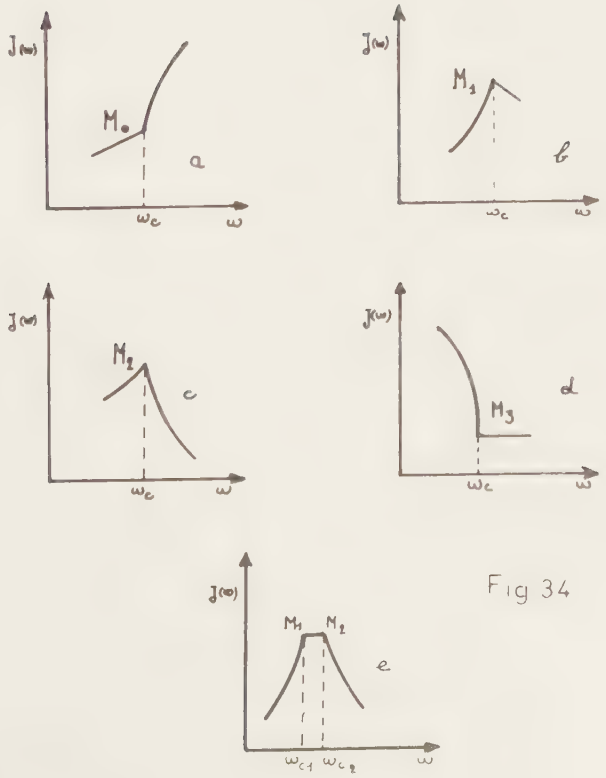


Fig 34

$$\varepsilon(\vec{K},\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2} + \frac{4\pi e^2}{\hbar\omega^2} \sum_{\nu} \left| \vec{\eta} \cdot \vec{j}_{\nu,o}(K) \right|^2 \left[P \frac{2\omega_{\nu,o}}{\omega_{\nu,o}^2 - \omega^2} - i\pi\delta(\omega_{\nu,o} - \omega) \right]$$

où $\vec{\eta}$ est un vecteur unité parallèle au champ électrique.

Dans le cas des études optiques le vecteur d'onde $\vec{K}$ peut être négligé et la constante diélectrique devient $\varepsilon_{\perp}(o,\omega)$. $\varepsilon_{\perp}$ est la constante diélectrique transverse, correspondant à un champ excitateur transverse. Dans la relation précédente nous avons fais apparaître un terme en imaginaire, il nous sera donc possible de séparer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique suivant :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Pour un solide isotrope ε_1 et ε_2 sont des quantités scalaires, et on obtient (67) :

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon_1 &= 1 - \frac{4\pi e^2}{\omega^2} \sum_{n,k} f(\varepsilon_{n,k}) \left(\frac{1}{m^*}\right)_{n,k} + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{k,nn'}{}' f(\varepsilon_{n,k}) \frac{f_{k,n'n}}{\omega_{k,n'n}^2 - \omega^2} \qquad (3\text{-}41) \\ \varepsilon_2 &= \frac{4\pi}{\omega} \frac{\pi e^2}{2m} \sum_{k,nn'}{}' \left[f(\varepsilon_{n,k}) - (\varepsilon_{n',k}) \right] f_{k,n'n}\, \delta(\omega_{k,n'n} - \omega) \qquad (3\text{-}42) \end{aligned} \right.$$

où $\sum'$ signifie que la sommation est faite pour $n' \neq n$

$f(\varepsilon)$ est la fonction de distribution

$$f_{k,n'n} = \frac{2}{3m} |P_{k,n'n}|^2 / h\omega_{k,n'n} \qquad (3\text{-}43)$$

et

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{nk} = \frac{1}{h^2} \nabla_k \nabla_k \varepsilon_n(k) \qquad (3\text{-}44)$$

Certaines approximations ont été faites pour obtenir ces relations. Ces équations ne sont valables que dans la limite des grandes longeurs d'onde, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde de la perturbation est plus grande que l'espacement inter-atomique (ce qui est certainement le cas pour des énergies de photons inférieures à

50 eV). D'autre part si l'on considère la constante diélectrique longitudinale, c'est-à-dire celle qui intervient pour les excitations produites par des particules chargées, l'approximation de la phase aléatoire (68) montre que pour un solide isotrope $\varepsilon\ (K,\omega) = \varepsilon\ (K,\omega)$; dans le cadre de cette approximation on peut donc comparer les résultats optiques et les résultats obtenus en étudiant les phénomènes dus au passage des électrons dans la matière.

D'après les équations précédentes nous voyons que ε_2 devant être nulle pour des valeurs de ω plus petites que le seuil de transition interbande, ce résultat est en contradiction avec les résultats expérimentaux ; on doit alors faire intervenir l'interaction photon-électron ; par l'intermédiaire du temps de relaxation τ (Vehse (69) et Arakawa), on obtient alors (67) :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2\tau^2}{\omega^2\tau^2+1} \sum_{nk} f(\varepsilon_{n,k}) \left(\frac{1}{m^*}\right)_{nk} + \frac{4\pi e^2}{m} \sum'_{k,nn'} f(\varepsilon_{n,k}) \frac{f_{k,n'n}}{\omega^2_{k,n'n}-\omega^2} \tag{3-45}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 N}{\omega\tau\ m^*} \times \frac{\tau^2}{\omega^2\tau^2 + 1} + \frac{4\pi}{\omega} \frac{\pi e^2}{2m} \sum'_{k,nn'} \left[f(\varepsilon_{n,k})-f(\varepsilon_{n',k})\right] f_{k,n'n}\,\delta(\omega_{k,n'n}-\omega) \tag{3-46}$$

Les deux premiers termes de ε_1 et le premier terme de ε_2 sont exactement les résultats obtenus par la théorie de l'électron libre en faisant $m^* = m$. Les termes sous le signe Σ représentent la contribution des transitions interbandes. Ehrenreich et Phillip (40) ont obtenu une relation similaire en calculant la fonction de réponse diélectrique en considérant un modèle à un seul électron.

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega^2_{pa}}{\omega(\omega+\frac{i}{\tau})} - m^{-1} \left(\frac{e}{\pi}\right)^2 \left\{ d^3k \sum'_{\ell\ell'} f_1(k) f_{\ell'\ell^\mu} \left[(\omega + \frac{i}{\tau_{\ell\ell'}})^2 - \omega^2_{\ell\ell'}\right]^{-1} \right. \tag{3-47}$$

où $\omega^2_{pa} = \dfrac{4\pi Ne^2}{m_a}$ m_a étant la masse effective (Cohen (54))

$f_\ell(k)$ est la fonction de distribution de Fermi pour l'état k dans la bande ℓ.

$f_{\ell'\ell^\mu}$ est la force d'oscillateur définie par Ehrenreich et Cohen (55)

$\tau_{\ell\ell'}$ est le temps de relaxation associé à la transition inter-bande $\ell\ell'$

$h\omega_{\ell\ell'} = E_\ell(k) - E_{\ell'}(k)$

Les deux premiers termes représentent la contribution des électrons libres, le troisième terme la contribution des électrons liés.

On a alors :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \tilde{\varepsilon}^{(f)}(\omega) + \delta\tilde{\varepsilon}^{(b)}(\omega) \qquad (3\text{-}48)$$

$\delta\tilde{\varepsilon}^{(b)}$ est généralement complexe et grâce à des hypothèses simplificatrices il est possible de séparer les parties réelle et imaginaire.

$\varepsilon_1^b(\omega)$ peut aussi s'écrire d'après les relations déduites de celles de Nozières et Pines :

$$\varepsilon_1^b(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{n,n'} \int \frac{2}{(2\pi)^3}\, dk\, f(\varepsilon_{nk})\, \frac{f_{n'n}}{\omega_{n'n}^2 - \omega^2} \qquad (3\text{-}49)$$

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2\omega^2\hbar} \sum_{n,n'} \int \frac{2}{(2\pi)^3}\, dk \left[f(\varepsilon_n) - f(\varepsilon_{n',k}) \right] |p_{nn'}(k)|^2\, \delta(\omega_{n'n} - \omega) \qquad (3\text{-}50)$$

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3m^2\omega^2\hbar} \times \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{nn'} \int_{S(\omega)} \frac{dS(\omega)}{|\nabla_k \omega_{n'n}|} \left[f(\varepsilon_{n,k}) - f(\varepsilon_{n',k}) \right] |p_{nn'}(k)|^2 \qquad (3\text{-}51)$$

Pour les métaux nous avons des transitions entre des bandes presque pleines vers des bandes presque vides, si bien que la quantité entre crochets peut être remplacée par l'unité, sauf si une partie de la surface $S(\omega)$ coïncide avec la surface de Fermi car il existe un changement brutal de la distribution des électrons au niveau de Fermi ; ce changement brutal pourra provoquer une variation brusque de $\varepsilon_2(\omega)$; de tels effets ont été trouvés pour l'or (69). Un maximum de $\varepsilon_2(\omega)$ sera trouvé à une fréquence ω pour laquelle $S(\omega)$ coupe la surface de Fermi.

Nous voyons d'après cette équation que si la quantité $|p_{nn'}(k)|^2$ peut être considérée comme constante dans un certain intervalle d'énergie $\varepsilon_2^b(\omega)$ représentera les variations de la densité d'états combinés.

Une autre façon de calculer $\varepsilon_2^b(\omega)$ a été proposée par Spicer (70-72). En se basant sur des résultats expérimentaux, il arrive à la conclusion que la relation $k_v = k_c$ (qui implique que les transitions soient verticales entre la bande de valence et la bande de conduction) n'est pas une règle de sélection rigoureuse.

D'autre part, il émet deux hypothèses au sujet de $|p_{nn'}(k)|^2$:

1) cet élément de matrice est indépendant de k,

2) qu'il varie comme une fonction de ω seulement et pose donc l'élément de matrice égal à $|M(\omega)|^2$. On a alors :

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi e^2\hbar}{3m^2\omega^2} |M(\omega)|^2 \sum_{v.c.} \int_{Z.B.} \frac{2}{(2\pi)^3} \delta \left(\frac{E_c}{\hbar} - \frac{E_v}{\hbar} - \omega\right) dk^3 \qquad (3\text{-}52)$$

en tenant compte de la densité d'états dans la bande de conduction $N_c(E)$ et de la densité d'états dans la bande de valence $N_v(E-\hbar\omega)$.

L'équation précédente devient :

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{32\pi^3}{3} \frac{e^2h}{m^2\omega^2} |M(\omega)|^2 \int_{E_f}^{E_f+\hbar\omega} N_c(E)N_v(E-\hbar\omega)dE \qquad (3\text{-}53)$$

Les résultats expérimentaux de l'effet photoélectrique permettront d'obtenir $\varepsilon_2^b(\omega)$ qui pourra être comparé avec nos résultats.

Les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe sont reliées par des relations de Kramers-Kronig :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega' \varepsilon_2(\omega')(\omega'^2 - \omega^2)^{-1} d\omega' & (3\text{-}54) \\ \varepsilon_2(\omega) - \frac{4\pi\sigma_o}{\omega} = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \varepsilon_1(\omega')(\omega^2 - \omega'^2)^{-1} d\omega' & (3\text{-}55) \end{cases}$$

où σ_o correspond à la conductibilité statique et P indique que l'on prend la partie principale de l'équation.

Nous avons de même entre les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction la relation :

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega' k(\omega') (\omega'^2 - \omega^2)^{-1} d\omega' \qquad (3\text{-}56)$$

Il existe de même une relation de réciprocité entre les parties réelle et imaginaire de la contribution complexe $\delta\varepsilon^b$ des électrons liés à la constante diélectrique (Ehrenreich et Philipp (40)).

$$\delta\varepsilon_1^{(b)}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_i}^\infty \delta\varepsilon_2^{(b)}(\omega') \omega' (\omega'^2 - \omega^2)^{-1} d\omega' \qquad (3\text{-}57)$$

$$\omega < \omega_i$$

où ω_i représente le seuil des transitions interbandes.

Cette relation a une grande importance car elle permet de connaître $\delta\varepsilon_1^b(\omega)$ à partir de résultats expérimentaux, puis connaissant $\delta\varepsilon_1^b$ il s'en déduit :

$$\varepsilon_{1\,exp}(\omega) = \varepsilon_1^f(\omega) + \delta\varepsilon_1^b(\omega) \qquad (3\text{-}58)$$

comme $$\varepsilon_1^f = 1 - \frac{\frac{4\pi N e^2}{m^*} \tau^2}{\omega^2\tau^2 + 1}$$

il est donc possible alors de connaître m^* en considérant τ comme ayant une valeur constante sur toute la gamme d'énergie étudiée.

3) Pertes d'énergie caractéristiques.

Nous avons vu précédemment que nous pouvions, dans le cadre de l'approximation des phases aléatoires, confondre la constante diélectrique transverse $\varepsilon_\perp$ qui représente la réponse du solide à une onde électromagnétique, avec la constante diélectrique longitudinale $\varepsilon_{//}$ qui décrit la réponse de ce solide à une onde électrique longitudinale (cas des électrons pénétrant dans un cristal). Les travaux les plus anciens

relatifs à l'interaction électron-matière remontent à 1924, année où Becker (73) publia des résultats sur la distribution énergétique d'électrons de 200 eV réfléchis par des solides. Les premières observations semi-quantitatives sont celles de Rudberg (1929) (74). Depuis, un très grand nombre de travaux ont été réalisés grâce au développement des appareils à pouvoir de résolution de plus en plus élevé. Au point de vue interprétation, Rudberg est le premier à analyser la distribution d'énergie d'électrons de 50 à 400 eV diffusés par la surface de nombreux métaux. Dans chaque distribution d'énergie des électrons incidents et de l'angle de diffusion. Ces pics correspondent aux électrons ayant perdu une certaine quantité d'énergie par traversée de la matière. Rudberg et Slater (75) ont émis l'hypothèse que ces pertes d'énergie étaient dues à l'excitation des électrons à un niveau d'énergie voisin plus élevé. Par la suite, un très grand nombre de travaux théoriques ont développé et précisé cette interprétation. On peut citer Nozières et Pines (66), Leder, Mendlowitz, Marton (76), Watanabe (77), Cauchois (78), Fröhlich et Pelzer (79), Ritchie (80), Ferrell (81, 82, 83), Gauthé (84).

Le principe est le suivant : lorsqu'un champ électrique caractérisé par les quantités E et D passe au-travers d'un milieu de constante diélectrique ε, l'énergie absorbée est donnée par seconde et par cm^3 par :

$$\frac{dw}{dt} = \vec{E} \cdot \vec{D}$$

Dans le cas d'une onde électromagnétique de champ $\vec{E} = \vec{E}_o e^{-i\omega t}$ l'expression précédente devient :

$$\frac{dw}{dt} = - \varepsilon_2 \omega \frac{\vec{E} \cdot \vec{E}^*}{2} + cte$$

la quantité essentielle dans cette relation étant ε_2.

Pour un électron pénétrant dans le solide, l'énergie absorbée est :

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon|^2} \omega \frac{\vec{D}\vec{D}^*}{2}$$

où le facteur important est le terme $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} = - \text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$

La fonction - Im $(\frac{1}{\varepsilon})$ appelée fonction perte d'énergie pourra être calculée à partir des valeurs de ε_1 et ε_2 trouvées par mesures optiques et les résultats des pertes d'énergie des électrons seront donc un complément important de notre travail.

Raether (85) a souligné que si l'on compare la courbe expérimentale de pertes d'énergie, observée au moyen d'un faisceau primaire faiblement divergent avec la courbe - Im $(\frac{1}{\varepsilon})$ obtenue par des méthodes optiques, cette dernière doit être multipliée par un facteur $\frac{1}{\theta_E^2 + \theta^2}$ où θ est l'angle de diffusion des électrons, $\theta_E = \frac{\Delta E}{E_o}$, E_o étant l'énergie incidente et ΔE la perte d'énergie des électrons incidents pour un angle de diffusion θ.

Pour $\theta = 0$, ce facteur se réduit à $1/\theta_E^2$ soit une quantité proportionnelle à $1/\Delta E^2$; ce facteur tendra à faire décroître - Im(ε^{-1}) pour des ΔE croissants ; il faut de plus tenir compte de la distribution en énergie du faisceau d'électrons incidents. Notons également que l'on peut recalculer les constantes optiques à partir du spectre de pertes d'énergie des électrons grâce aux relations de Kramers-Kronig. En effet ε_1 et ε_2 peuvent être déduits des équations suivantes :

$$\mathrm{Im}(-\frac{1}{\varepsilon}) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

$$\mathrm{Re}(\frac{1}{\varepsilon}) = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

$$\mathrm{Re}(\frac{1}{\varepsilon(\Delta E_o)}) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_o^\infty \frac{\mathrm{Im}(-\frac{1}{\varepsilon(\Delta E)})\ \Delta E d\Delta E}{\Delta E^2 - \Delta E_o^2}$$

ΔE_o étant la perte d'énergie des électrons incidents pour un angle de diffusion $\theta = 0$.

On a alors (Daniels (131)) :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \dfrac{\mathrm{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\mathrm{Re}^2\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) + \mathrm{Im}^2\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)} \\ \varepsilon_2 = \dfrac{\mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\mathrm{Re}^2\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) + \mathrm{Im}^2\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)} \end{cases}$$

L'extrapolation au-delà des limites mesurables vers les grandes énergies peut être faite en supposant d'après Keil (86)

$$\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\Delta E)}\right) \simeq \frac{1}{\Delta E^3}$$

4) Les oscillations de plasma.

C'est Langmuir (87) qui pour la première fois donna le nom de plasma à un système composé par un grand nombre d'ions positifs et d'électrons libres. Le mouvement des ions dans le plasma, étant donné leur relativement grande masse par rapport à celle de l'électron, peut souvent être négligé ; on peut alors considérer le plasma comme un gaz d'électrons se déplaçant dans un milieu positif de densité uniforme. A cause de leur mouvement la densité des électrons est en constant changement mais en moyenne la densité de charge des ions plus celle des électrons est nulle. Si dans une région quelconque, par suite d'une perturbation extérieure, la densité de charge électronique est plus faible que la moyenne, il n'y a plus neutralisation des charges et la charge positive résultante attire les électrons voisins, le système tendra à retrouver la neutralité ; mais les électrons attirés ayant acquis un certain moment, la neutralisation sera dépassée créant ainsi un excès de charges négatives qui repoussera les électrons, soit une oscillation appelée oscillation de plasma. Un tel plasma se produit lors de la décharge dans un gaz et une théorie simple, donnant la fréquence des oscillations de plasma a été faite par Tonks et Langmuir (88).

Un métal pourra être assimilé à un plasma, car les ions positifs peuvent y être considérés comme fixes et les électrons extérieurs capables de se déplacer plus ou moins librement à travers le réseau. Il peut donc exister des oscillations de plasma dans les métaux comme il a été suggéré par Steenbeck (1932) (89) qui appliqua la théorie de Tonks et Langmuir à la réflexion sélective des métaux.

Plus tard Kronig et Korringa (90, 91) ont également introduit cette notion d'oscillation de plasma dans leurs études des pertes caractéristiques d'énergie. Un calcul classique et élémentaire permet d'obtenir la fréquence de ces oscillations. Si nous considérons que la variation de densité de charge est due au déplacement x des électrons, un champ électrique constant va être créé et suivant la loi de Poisson on aura : (en u.e.s.)

$$\mathcal{E} = 4\pi\sigma = 4\pi nex$$

où σ est l'excédent de densité de charge apparu. $\sigma = nex$ et n la densité électronique moyenne. L'équation du mouvement devient alors

$$F = -\mathcal{E}e = m\ddot{x}$$

$$m\ddot{x} + 4\pi ne^2 x = 0$$

ce qui est l'équation d'un mouvement oscillatoire caractérisé par une fréquence angulaire

$$\omega = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$$

C'est la fréquence à laquelle oscille le gaz d'électrons, appelée fréquence de plasma. Ces interactions de Coulomb dans un métal ont été étudiées du point de vue de la mécanique quantique par Bohm et Pines (92-98). Mott (99) a traité les oscillations de plasma comme des ondes longitudinales polarisées, les électrons étant décrits par un ensemble d'oscillateurs virtuels x_{kK}, de fréquence ω_{kK} et de force f_{kK} par atome.

L'équation du mouvement devient alors en tenant compte de l'interaction du réseau

$$m\ddot{x}_{kK} = - m\omega^2_{kK} x_{kK} - 4\pi Ne^2 \sum_{kK} f_{kK} x_{kK}$$

où $\sum f_{kK}$ = nombre total d'oscillateurs virtuels, N étant le nombre d'électrons par unité de volume.

Ce qui donne la relation de dispersion.

$$1 = \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_{kK} \frac{f_{kK}}{\omega^2 - \omega_{kK}^2}$$

Dans le cas d'électrons libres $\omega_{kK} = 0$, $\sum_{kK} f_{kK} = 1$ et il en résulte :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Ne^2}{m}$$

Si les transitions interbandes sont très éloignées vers les faibles énergies par rapport à l'oscillation de plasma $\omega_{kK} << \omega_p$, on peut négliger ω_{kK}^2 au dénominateur et l'on a encore

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Ne^2}{m}$$

Si la fréquence d'oscillation est plus petite que la fréquence des transitions interbandes et à l'aide de la règle de somme :

$$\sum_{kK} f_{kK} = \frac{m}{m^*} + \sum_{K\neq 0} f_{kK} = 1$$

on peut écrire :

$$1 = \frac{4\pi Ne^2}{m^* \omega_2} + \sum_{kK\neq 0} \frac{4\pi Ne^2 f_{kK}}{\omega^2 - \omega_{kK}^2} \neq \frac{4\pi Ne^2}{m^* \omega^2}$$

et l'on obtient

$$\omega_p^2 \neq \frac{4\pi Ne^2}{m^*}$$

Nous voyons tout de suite que pour les métaux tels que Mg, Al qui possèdent un grand nombre d'électrons de conduction (électrons s et p) la fréquence d'oscillation de plasma sera élevée. D'autre part comme pour ces métaux il existe une transition interbande située à quelques électrons-volts, cette dernière aura une faible influence sur la fréquence théorique d'oscillation qui apparaîtra dans le spectre comme une raie fine. Pour les métaux nobles et de transition au contraire, les fréquences d'oscillations de plasma sont comparables aux fréquences de transitions interbandes, il faudra donc s'attendre à un déplacement de la fréquence d'oscillation de plasma par rapport à sa valeur calculée dans le cas des électrons libres. On sait aussi que

l'interaction plasmon-électron produit un mécanisme d'absorption ; le temps de vie du plasma selon Wolff (100), Kanezawa (101), Nozières et Pines (57, 58) est donné par :

$$\frac{1}{\tau} = nk\omega_p = \frac{\varepsilon_2 \omega_p}{2}$$

La proximité d'une transition interbande aura une influence sur ce temps de vie et la fréquence d'oscillation de plasma sera alors élargie de part et d'autre de ω_p. Fröhlich et Pelzer (79) ont montré que l'oscillation de plasma correspondait pour un métal massif à la condition $\tilde{\varepsilon} = 0$; il est donc normal de s'attendre également à trouver un pic de la fonction $-\mathrm{Im}\,(\varepsilon^{-1})$, fonction perte d'énergie, à la fréquence d'oscillation de plasma.

A l'énergie de ces oscillations de plasma dit plasmons de volume s'ajoutent des oscillations de plasma de fréquence réduite dites plasmons de surface. En appliquant les équations de Maxwell, relatives à la surface de séparation de deux milieux, on a :

$$\tilde{\varepsilon}_{1(a)} = - \tilde{\varepsilon}_{2(b)}$$

Dans le cas où le milieu 2 est un métal suivant la théorie de l'électron libre

$$\varepsilon_{(2)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

il existe une fréquence ω_s pour laquelle

$$\varepsilon_{(1)} + 1 - \frac{\omega_p^2(2)}{\omega_s^2(2)} = 0$$

d'où on tire :

$$\omega_{s(2)} = \frac{\omega_{p(2)}}{\sqrt{1 + \varepsilon_{(1)}}}$$

C'est la fréquence d'oscillation d'un plasmon de surface et la quantité $\hbar\omega_s$ le plasmon de surface. Dans le cas où le premier milieu traversé est le vide $\varepsilon_{(1)} = 1$ et

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$$

Si les métaux étudiés comportent une couche d'oxyde superficielle, $\varepsilon_{(1)} > 1$. La fréquence du plasmon de surface est alors déplacée vers les plus basses énergies.

Dans le cas où les deux milieux sont constitués par des métaux suivant la théorie de l'électron libre,

$$\varepsilon_{(1)} = 1 - \frac{\omega_{p(1)}^2}{\omega_s^2} \qquad \varepsilon_{(2)} = 1 - \frac{\omega_{p(2)}^2}{\omega_s^2}$$

La fréquence ω_s devient :

$$2 - \frac{\omega_{p(1)}^2 + \omega_{p(2)}^2}{\omega_s^2} = 0$$

$$\omega_s = \sqrt{\frac{\omega_{p(1)}^2 + \omega_{p(2)}^2}{2}}$$

Stern et Ferrell (81) ont donné pour expression de la probabilité d'excitation d'onde se propageant à la surface de séparation d'un milieu de constante diélectrique ε avec le vide

$$\mu = \frac{e^2}{\pi \hbar v_o} \times \frac{2}{1 + \varepsilon} \times \frac{\theta_o E}{(\theta^2 + \theta_E^2)} \times f \qquad \text{(C.G.S.)}$$

avec $$\theta_E = \frac{\hbar \omega_p}{2E_o}$$

et $$E_o = \frac{1}{2} m v_o^2 = \text{énergie cinétique des électrons}$$

f est un facteur fonction de l'angle que forme le faisceau d'électrons incidents avec la normale à cette surface.

La fonction $- \mathrm{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon + 1}\right)$ aura un maximum à la fréquence d'oscillation du plasma de surface.

Il est à remarquer que les oscillations de plasma étant des oscillations longitudinales, un faisceau de lumière contenant des champs électriques, oscillant transversalement ne pourra exciter les plasmons

comme nous l'avons déjà vu. Cependant, dans des couches minces, par suite de phénomènes de transfert à la surface, l'interaction de plasmon et de lumière est possible. Pour une couche mince d'épaisseur d recevant un faisceau de lumière incident sous un angle θ suffisamment grand pour que :

$$(\tilde{\varepsilon} - \sin^2\theta)^{1/2} \# i \sin\theta$$

on a au voisinage de la fréquence d'oscillation de plasma, en posant

$$\frac{2\pi d}{\lambda} = \chi << 1$$

En réflexion -

$$(a) \qquad R_p = \frac{\frac{1}{4}\omega_p^2\chi^2\sin^4\theta\cos^{-2}\theta}{4(\omega - \omega_p)^2 + \frac{1}{4}\omega_p^2(2\varepsilon_2 + \chi\sin^2\theta\cos^{-1}\theta)}$$

Il y aura donc un maximum de réflexion à la fréquence d'oscillation de plasma pour une lumière polarisée "p".

D'après la loi de conservation des moments le plasmon a donné naissance à un photon émis dans la direction de la lumière réfléchie.

En transmission -

$$(b) \qquad T_p = \frac{4(\omega - \omega_p)^2 + \varepsilon_2^2\omega_p^2}{4(\omega - \omega_p)^2 + \frac{1}{4}\omega_p^2(2\varepsilon_2 + \chi\sin^2\theta\cos^{-1}\theta)}$$

Il y aura un minimum de transmission à la fréquence d'oscillation de plasma pour une lumière polarisée p.

Le plasmon a donné naissance à un photon qui a été absorbé par le milieu.

Pour la photoémission -

$$(c) \qquad I_p = f_p \frac{\omega}{8\pi} |E_o|^2 \sin^2\theta \cdot \mathrm{Im}(\varepsilon^{-1})$$

où f_p est un facteur qui tient compte de la dissipation d'énergie par l'émission des photoélectrons.

Il y aura donc un maximum du courant photoélectrique I_p produit par la lumière polarisée p à la fréquence d'oscillation de plasma.

Dans les trois cas que nous venons de voir, il y avait conservation du vecteur $\vec{K}$ du plasmon parallèle à la surface. La non conservation du moment entraîne que les lois de l'optique géométrique ne seront plus suivies et qu'en conséquence, si un plasmon rayonne de la lumière, cette lumière sera diffusée dans une direction différente de celle de la transmission ou de la réflexion spéculaire, (fig. 36), ceci est bien observé expérimentalement (127).

- on trouve un pic intense et étroit à la longueur d'onde de plasma pour la lumière transmise.
- un rayonnement en dehors du plan d'incidence.
- un rayonnement toujours polarisé dans le plan d'émission.

Stern (102) a émis une théorie classique de ce phénomène basée sur les défauts de surface. De même Willeams et Ritchie (103) ont développé une théorie microscopique qui tient compte des fluctuations de densité de charges superficielles correspondant en particulier aux irrégularités de surface. Des expériences récentes ont permis de confirmer ces hypothèses (Bösenberg (104), Schreiber (105)).

5) Etude de l'excitation des plasmons de surface par photons.

Il a été montré (85) que pour des couches minces deux modes d'oscillations de surface peuvent interagir (à condition que l'épaisseur de la couche ne soit pas plus grande que la profondeur de pénétration du champ électrique normal à cette surface). La figure (37) représente le champ électrique à l'intérieur d'une couche mince (a,b) et d'une couche épaisse c ; a correspond au mode symétrique ω^- ; b au mode asymétrique ω^+. Le couplage de ces deux modes donne deux fréquences de résonance, l'une ω^- correspondant à des ondes de surface en phase, l'autre ω^+ à des ondes de surface déphasées de π. La fréquence de ces modes dépend de l'épaisseur d de la couche, du vecteur d'onde K parallèle à la surface et de la constante diélectrique ε de la couche.

Ritchie et Eldridge (106) ont donné les relations suivantes :

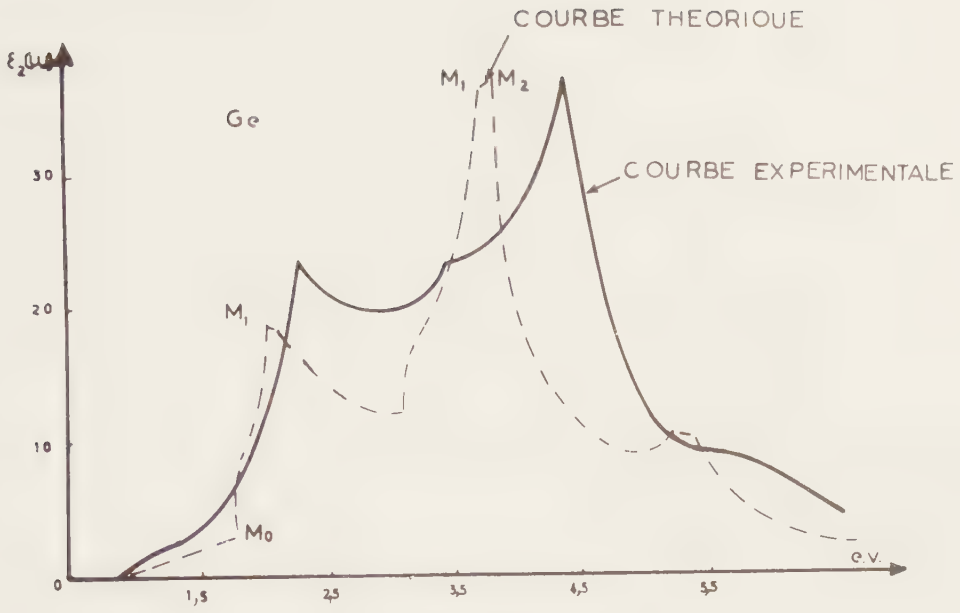

COURBE THEORIQUE
Ge
M1
M2
COURBE EXPERIMENTALE
M1
M0
30
20
10
0
1,5
2,5
3,5
4,5
5,5
e.v.

Fig 35

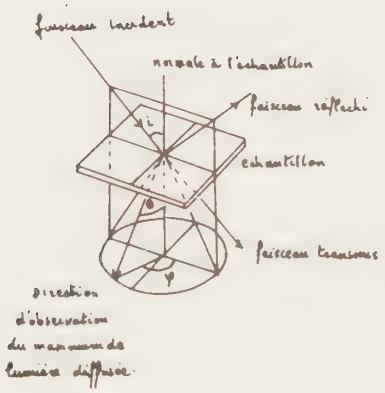

faisceau incident
normale à l'échantillon
faisceau réfléchi
i
échantillon
faisceau transmis
φ
direction
d'observation
du maximum de
lumière diffusée

Fig 36

pour ω^- $\quad \varepsilon = -\sqrt{\dfrac{K^2 - \varepsilon \dfrac{\omega^2}{c^2}}{K^2 - \dfrac{\omega^2}{c^2}}} \quad \coth\left(\left(\dfrac{d}{2}\right)\sqrt{K^2 - \varepsilon \dfrac{\omega^2}{c^2}}\right)$

pour ω^+ $\quad \varepsilon = -\sqrt{\dfrac{K^2 - \varepsilon \dfrac{\omega^2}{c^2}}{K^2 - \dfrac{\omega^2}{c^2}}} \quad \tanh\left(\left(\dfrac{d}{2}\right)\sqrt{K^2 - \varepsilon \dfrac{\omega^2}{c^2}}\right)$

où K est le vecteur d'onde correspondant à l'onde de surface.

La dispersion du plasmon de surface est représentée fig. (38).

La droite $\omega = cK$ divise l'espace représenté en deux régions, $\frac{\omega}{K}$ étant la vitesse de phase.

$\frac{\omega}{K} > c$ le mode peut rayonner.

$\frac{\omega}{K} < c$ le mode ne peut pas rayonner.

Cependant, si par suite de la diffusion, le vecteur K est changé, une interaction directe des photons avec les plasmons devient possible. C'est la réciproque de ceci qui a été d'abord démontré expérimentalement par Boersh *et al* (106). En excitant des plasmons non radiatifs par un faisceau tangentiel d'électrons, un rayonnement est émis correspondant à l'énergie du plasmon de surface. Stern (102), Ritchie (107) ont établi une théorie pour ce phénomène, identique à celle vue précédemment pour le rayonnement émis lors de l'excitation d'un plasmon par photons. Ce phénomène serait donc dû également aux défauts de surface. L'excitation des oscillations de plasma de surface se traduit par un minimum dans le spectre de réflexion. Ceci est une démonstration expérimentale directe de l'excitation des plasmons de surface par la lumière, ce que nous avons vérifié expérimentalement pour la première fois sur le magnésium (108).

6) Les règles de somme.

Nous avons vu précédemment une relation du type Kramers-Kronig entre la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique :

$$\varepsilon_1 - 1 = \frac{2}{\pi} P \int \omega' \varepsilon_2(\omega) (\omega'^2 - \omega^2)^{-1} d\omega'$$

Pour des énergies très élevées

$$\varepsilon_1 - 1 \# - \frac{2}{\pi \omega^2} \int \omega' \varepsilon_2(\omega)\, d\omega'$$

Tous les électrons peuvent être considérés comme libres.

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

On a alors

$$\int_0^\infty \omega' \varepsilon_2(\omega)\, d\omega' = \frac{2\pi^2 N e^2}{m}$$

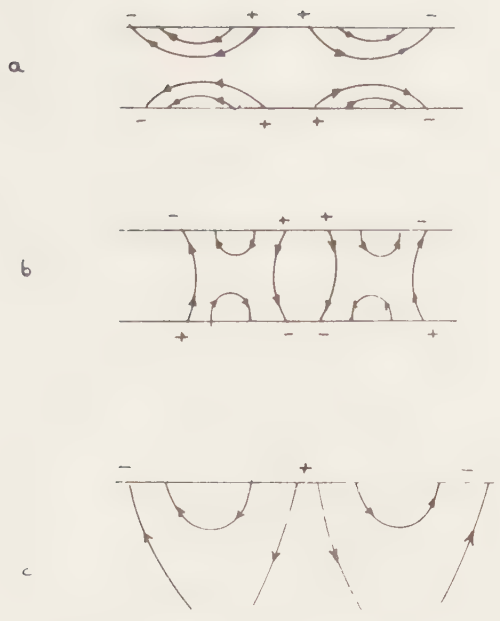


Fig 37

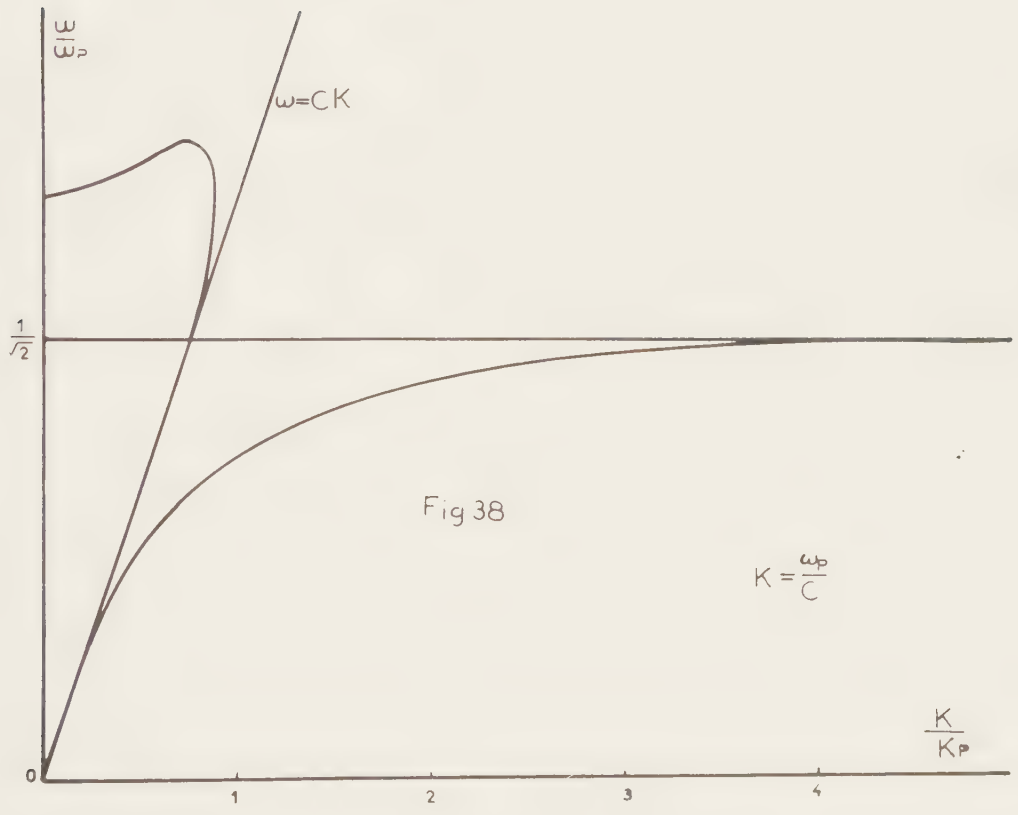


Fig 38

$K = \frac{\omega_p}{C}$

QUATRIEME PARTIE.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEURS INTERPRETATIONS.

I - INTRODUCTION.

Nous exposerons successivement les résultats relatifs aux pouvoirs réflecteurs de couches évaporées d'argent, de cuivre, de magnésium et de plomb, pour la région 2 - 50 eV. Nous donnerons ensuite les constantes optiques, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique et la fonction perte qui s'en déduisent par les méthodes indiquées. Ces mesures sont souvent les premières qui ont été faites dans cette région spectrale pour des couches non exposées à l'air. Enfin, nous essayerons d'interpréter ces résultats et nous serons alors amenés à les comparer à ceux obtenus à partir d'autres méthodes relatives à la physique du solide, comme l'étude de la surface de Fermi, les pertes caractéristiques d'énergie des électrons traversant la matière, l'effet photoélectrique, la spectroscopie d'émission X, etc.... Nous utiliserons également les calculs de bandes faits récemment pour nous guider dans nos interprétations. Bien souvent une interprétation assez claire pourra être faite ; cependant, dans quelques cas, des interprétations diverses ont déjà été données par différents auteurs ; nous indiquerons alors l'hypothèse qui nous semble la plus vraisemblable et la plus compatible avec nos mesures.

II - L'ARGENT.

Introduction.

La détermination des constantes optiques de l'argent, dans le visible et le proche ultra-violet a fait l'objet de nombreux travaux ; il en existe un certain nombre pour l'ultra-violet lointain, mais la plupart ont trait à des domaines spectraux assez restreints ou sont relatifs à des couches oxydées. Parmi les travaux effectués dans l'ultra-violet lointain les plus récents, nous pouvons citer ceux de : Ehrenreich et Philipp (40) et Cooper *et al* (109) qui concernent des échantillons polis électrolytiquement, Canfield et Hass (110) pour des couches évaporées, Rense et Gournay (11) dont les travaux ont eu pour but l'étude de l'argent et de ses alliages avec l'indium, Stanford, Arakawa et Birkhoff (112) dont les travaux se rapportent à l'argent commercial. Nos mesures sont relatives à des couches évaporées, non exposées à l'air. L'argent

pur (sous forme de fil) à 99,999 % placé dans un creuset de molybdène est évaporé dans un vide de 10^{-6} mm de mercure, sur des supports de pyrex à la température ambiante. Le temps d'évaporation varie de 10 à 15 s., ce qui correspond à une vitesse d'évaporation de 100 à 150 Å/s. Les couches ont une épaisseur de 1000 à 2000 Å mesurée au microscope interférométrique. Les mesures ont été effectuées immédiatement après la formation des couches.

Résultats expérimentaux.

Le pouvoir réflecteur de l'argent pour trois angles d'incidence est représenté fig. (39, 40). Ces résultats confirment en général ceux des travaux précédents et même sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par Ehrenreich *et al* (40).

Les principales caractéristiques de ces courbes sont :

1) La chute rapide du pouvoir réflecteur de près de 100 % à quelques % aux environs de 3,8 eV. Le minimum se déplace d'ailleurs légèrement avec l'angle d'incidence comme il a déjà été signalé (113).
2) Un maximum vers 5 eV.
3) Après un minimum vers 9 eV, les courbes ne présentent que des structures peu accentuées.

Les constantes optiques ont été calculées en utilisant la relation de Kramers-Kronig et la méthode des deux angles d'incidence pour toute l'étendue spectrale. Entre 12 et 50 eV, nous avons utilisé en plus, la méthode du taux de polarisation (45). Ces différentes méthodes se montrent en bon accord ; vers les grandes énergies, la courbe obtenue par la relation de Kramers-Kronig est légèrement supérieure, ceci est dû à la difficulté d'extrapoler avec précision au-delà des limites du domaine de mesure. Nous avons représenté fig. (41) la variation des constantes optiques n et k obtenues par les trois méthodes pour des énergies de 3,7 à 50 eV.

Sur la figure 42 sont représentées les variations de ε_1 et ε_2 obtenues également à partir des trois méthodes. Les principales discontinuités ou épaulements de la courbe ε_2 sont situés à 3,3 eV, 4,42 eV, 5,4 eV, 6,2 eV, 12,7 eV et 20 eV, libellés respectivement (1), (2), (3), (4), (5) et (6).

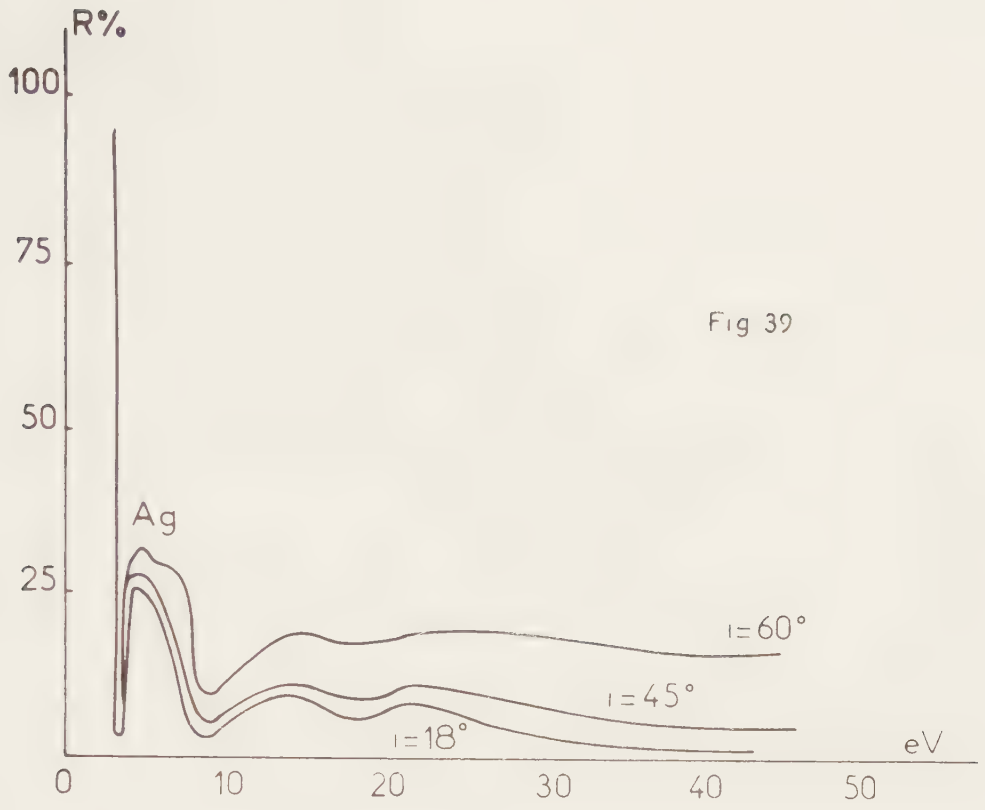

R%
100
75
50
25
Ag
i=60°
i=45°
i=18°
eV
0
10
20
30
40
50

Fig 39

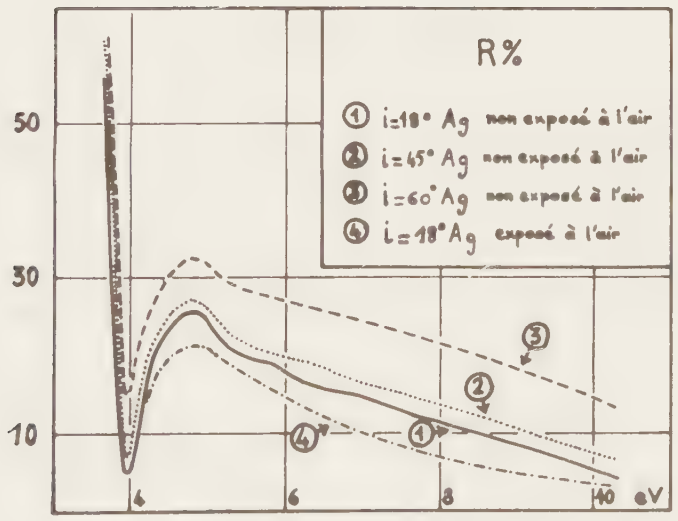

R%
① i=18° Ag non exposé à l'air
② i=45° Ag non exposé à l'air
③ i=60° Ag non exposé à l'air
④ i=18° Ag exposé à l'air
50
30
10
4
6
8
10
eV

Fig 40

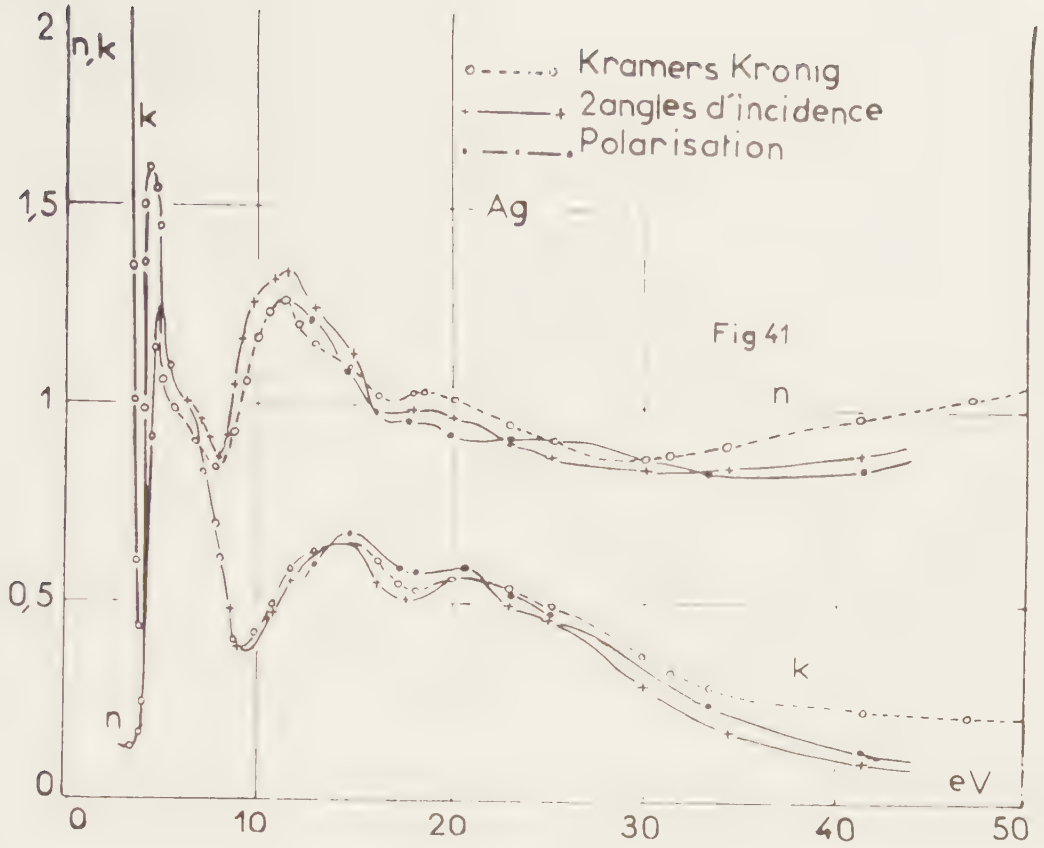

n,k
k
Kramers Kronig
2angles d'incidence
Polarisation
Ag
n
k
eV
0
0,5
1
1,5
2
10
20
30
40
50

Fig 41

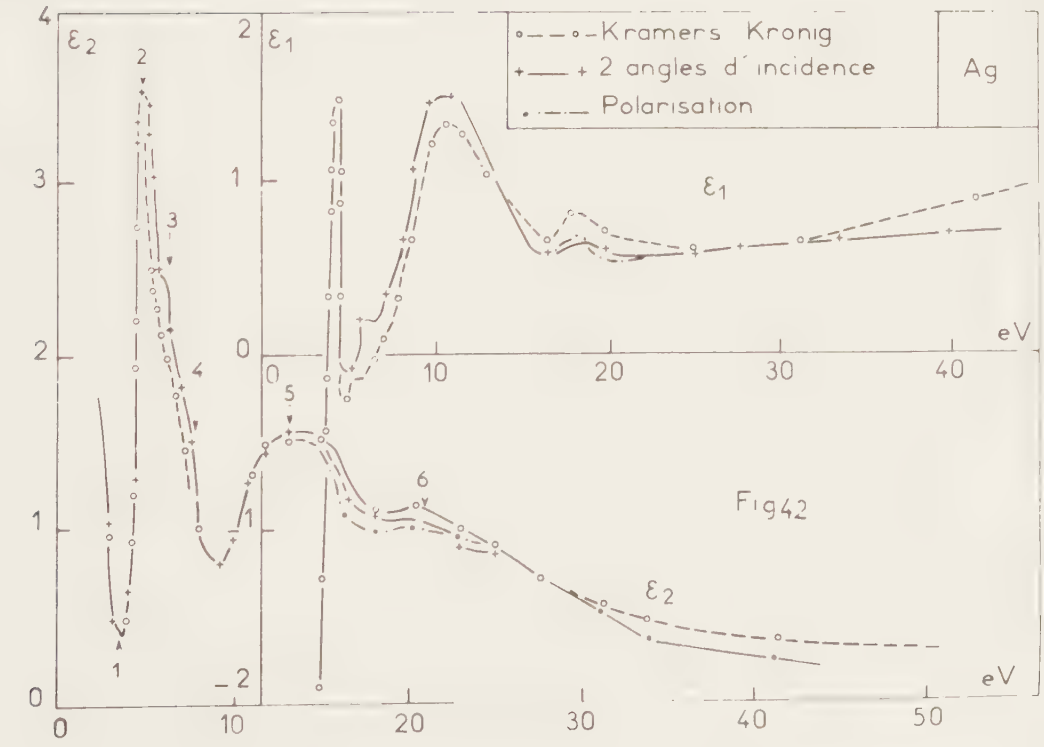

ε2
ε1
Kramers Kronig
2 angles d'incidence
Polarisation
Ag
eV
1
2
3
4
5
6
0
1
2
3
4
-2
10
20
30
40
50

Fig42

Interprétations.

L'argent appartient au groupe des métaux nobles, il est monovalent et fait partie du système cubique à face centrée. La configuration électronique est : $1s_2$, $2s_2$, $2p_6$, $3s_2$, $3p_6$, $3d_{10}$, $4s_2$, $4p_6$, $4d_{10}$, $5s_1$. Les bandes d'énergie provenant d'une part des états 1s, 2s, 2p, 3s, 3d, 4s, 4p et celles provenant des états 4d et 5s sont séparées par une différence d'énergie suffisamment grande pour que l'on puisse considérer la bande de conduction comme formée seulement à partir des états 4d et 5s. La détermination de la largeur de bande au sommet de la bande de conduction et de la structure électronique de l'argent en général ont amené un certain nombre d'auteurs à étudier plus particulièrement les propriétés optiques de ce métal. D'autre part, une des difficultés dans le calcul des schémas de bande est la détermination du potentiel de cristal.

Le premier calcul de bandes complet pour l'argent, est celui de Segall (114). En utilisant un potentiel obtenu à partir des fonctions de Hartree, Segall trouve des bandes d, 2,2 eV au-dessous du niveau de Fermi et un rayon pour le "col" de la surface de Fermi qui est beaucoup plus grand que celui trouvé expérimentalement. Avec un potentiel déduit des fonctions de Hartree-Fock, il trouve des bandes d beaucoup trop faibles en énergie, c'est-à-dire à 5,2 eV au-dessous du niveau de Fermi, la surface de Fermi est alors presque sphérique et n'a aucun contact avec les faces de la zone de Brillouin. Les paramètres de la surface de Fermi peuvent être calculés théoriquement à partir des schémas de bandes; ils permettent quand ils sont comparés aux résultats expérimentaux, de faire une analyse critique des schémas de bandes proposés. Or de nombreux travaux expérimentaux, tels que les mesures d'effets de Haas-van-Alphen de Shoenberg (115), les études magnéto-acoustiques de Morse *et al* (116) et de Bohm et Easterling (117), ont permis de connaître ces paramètres avec une très bonne précision.

Les travaux théoriques de Lewis et Lee (118), qui sont une modification des travaux de Segall en bon accord avec les mesures expérimentales donnent d'excellents résultats quant à la séparation en énergie des bandes, cependant leurs résultats conduisent à une valeur du rayon du "corps" de la surface de Fermi trop faible suivant ΓX. Parmi les résultats les plus récents de schéma de bandes, on s'aperçoit que les résultats de Snow (119) ne donnent, soit aucun contact de la surface de Fermi avec la zone de Brillouin, soit des rayons du "corps" de la

surface de Fermi suivant ΓX et ΓK trop faibles. Il en est de même pour les valeurs obtenues par Jacobs (120).

Nous avons représenté sur la figure (43) le schéma des bandes d'énergie de l'argent calculées tout récemment par Ballinger et Marshall (121). $X_1 \rightarrow X_5$ délimite la bande d au point de symétrie X et représente la largeur de cette bande d située à environ 4 eV en-dessous du niveau de Fermi. (Il est à remarquer que pour ces auteurs le point W'_1 est légèrement au-dessus de X_5).

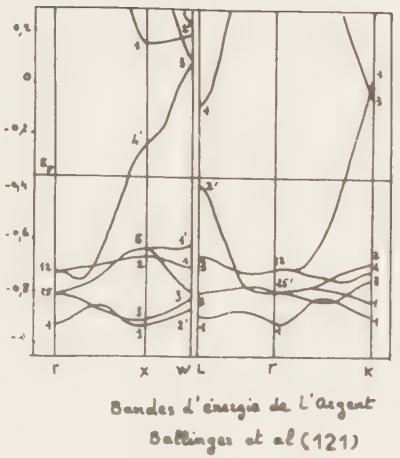
Afin de faciliter l'interprétation de nos résultats expérimentaux, plus spécialement pour la région 2 - 12 eV, il nous a paru utile de comparer nos courbes $\varepsilon_2(\omega)$ à celles déduites des courbes de densité d'états, obtenues soit à partir des mesures d'effet photoélectrique, soit théoriquement à partir du calcul des schémas de bandes. Ces courbes sont regroupées fig. (44).

La courbe I correspond à nos résultats.

La courbe II correspond à ε_2 calculée d'après les courbes de densités d'états obtenues expérimentalement par effet photoélectrique (122).

La courbe III correspond à ε_2 calculée d'après les courbes de densité d'états obtenues théoriquement selon le calcul des schémas de bandes de Lewis *et al* (118) ; cette dernière courbe a été ajustée de façon à ce que ses valeurs soient cohérentes avec les résultats expérimentaux à 6 eV.

Les épaulements numérotés (1) et (3) situés respectivement à 3,3 et 5,4 eV apparaissent en général sur toutes les courbes optiques. L'épaulement (4) à 6,2 eV correspond bien au pic théorique à 6,5 eV, de la courbe III de Lewis et Lee. Cet épaulement n'apparait pas sur les courbes expérimentales des différents auteurs, en particulier celle d'Ehrenreich *et al*, ce qui doit être dû sans doute au manque de points expérimentaux dans cette région spectrale. Le pic le plus important de notre courbe expérimentale (pic 2) est situé à 4,42 eV. Il correspond à un épaulement de la courbe II, est en bon accord avec d'autres mesures optiques (40) et également avec les résultats de Daniels (131) qui a calculé les fonctions ε_1, ε_2 et - Im (ε^{-1}) (40) à partir des pertes caractéristiques d'énergie [fig. (45)]. Par contre il ne correspond à



Bandes d'énergie de l'argent
Ballinger et al (121)

Fig 43

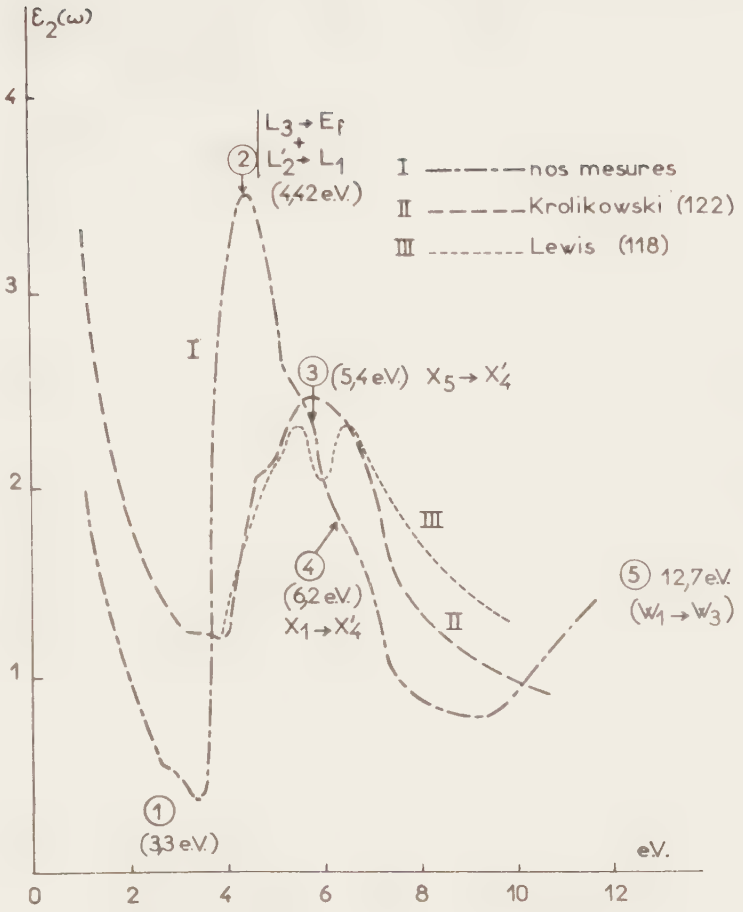


Fig 44

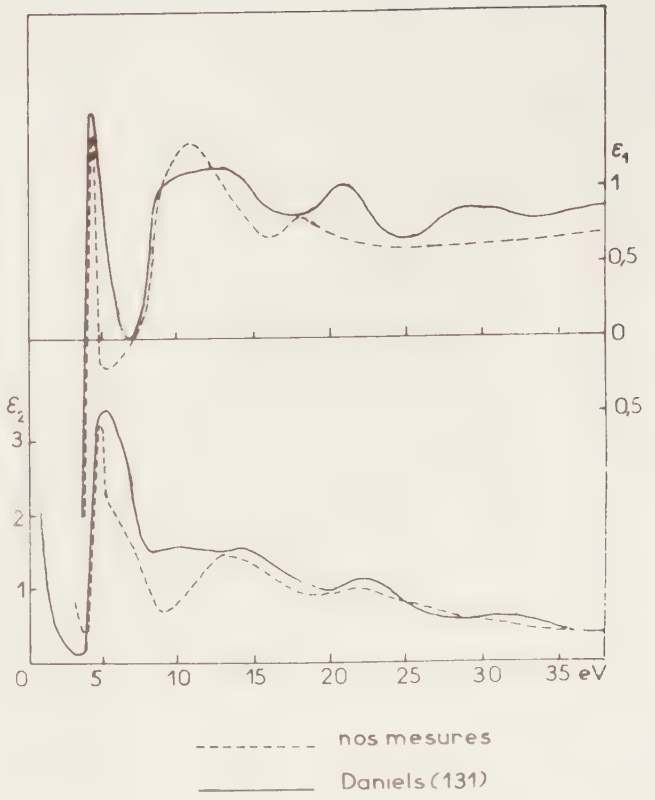


Fig 45

aucune structure sur la courbe théorique, sans doute parce que pour tracer cette dernière il n'a pas été tenu compte de la très forte résonance de plasma située à proximité de cette énergie. En effet, Hopfield (123) a pu montrer que, dans le cas du potassium, la contribution à ε_2 pouvait être amplifiée par la proximité d'un plasmon. Des mesures relatives aux variations de ε_2 en fonction de la température pourraient aider à préciser ce phénomène, car selon Hopfield, il ferait intervenir une interaction de phonon.

Interprétation dans le cadre des transitions directes.

Ehrenreich *et al* (40), Cooper *et al* (109) en se basant sur les calculs des structures de bandes de Segall considèrent que la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique présente des discontinuités ou des épaulements dus à des transitions interbandes ou à des transitions à partir, ou vers le niveau de Fermi. En effet, si la probabilité de ces transitions dépend de la densité d'états des deux niveaux intéressés, cette densité étant la plus grande aux points de symétrie de la zone de Brillouin, on peut interpréter les structures de ε_2 comme les sauts d'énergie correspondants.

Dans ces conditions, on peut donner les interprétations suivantes :

- L'épaulement (1) de 3,3 eV a été observé par Garfinkel *et al* (124) et est aussi apparent sur la courbe de ε_2 calculée à partir des mesures photoélectriques de Krolikowski. Cependant il n'apparaît pas sur quelques courbes expérimentales (40). La transition interbande directe qui pourrait en être la cause semble encore difficile à identifier en particulier à cause de la proximité du plasmon.

- Le pic (2) 4,42 eV correspond à la transition $L_3 \rightarrow$ E.F. située à 3,94 eV (selon Ehrenreich) et à la transition $L'_2 \rightarrow L_1$, ces deux transitions étant non résolues (171).

- L'épaulement (3) (5,4 eV) a été attribué à la transition $X_5 \rightarrow X'_4$ par Cooper *et al* ce qui semble en bon accord avec les travaux récents de Ballinger et Marshall.

- L'épaulement (4) (6,2 eV) pourrait correspondre à la transition $X_1 \rightarrow X'_4$ en accord avec Mueller *et al* (143). Ballinger et Marshall pensent que si le fait d'abaisser les bandes d, comme l'ont fait Ehrenreich *et al*, peut être valable, il ne peut pas en être fait de même pour

le niveau L'_2 provenant d'un niveau p. D'autre part la transition $L'_2 \rightarrow L_1$ correspondrait à 4,08 eV selon Ballinger et Marshall à 4,57 eV selon Lewis et Lee (ces derniers auteurs trouvent la différence d'énergie $X_5 \rightarrow X'_4$ égale à 5,96 eV).

Le maximum (5) à 12,7 eV sur la courbe ε_2 de la figure (42) pourrait correspondre à la transition $W_1 \rightarrow W_3$. Ceci serait en assez bon accord avec la valeur de 11 eV calculée par Lewis et Lee.

Nous avons rassemblé dans le tableau (1) l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques relatifs aux séparations en énergie des différents niveaux et les interprétations correspondantes dans le cadre des transitions directes. Les résultats de Berglund *et al* qui sont généralement décrits en termes de transitions non directes ont également été indiqués. Il est à remarquer que les valeurs rassemblées dans ce tableau sont souvent très différentes suivant les auteurs ; cependant nos résultats expérimentaux s'accordent bien avec les derniers travaux théoriques de Lewis et Lee et Ballinger et Marshall.

Interprétation suivant l'hypothèse des transitions non directes.

Elle est basée principalement sur les travaux d'effet photoélectrique ; ils peuvent laisser supposer que les transitions non directes sont dominantes dans le spectre de ε_2 ; pour ces transitions, la conservation du vecteur d'onde n'est plus une règle importante, ces transitions sont appelées "non-directes" par distinction avec les transitions indirectes faisant intervenir un phonon. Suivant cette hypothèse les discontinuités de notre courbe ε_2 peuvent être interprétées de la façon suivante :

(1) Transition d'un niveau à 3,4 eV en-dessous du niveau de Fermi à l'état non occupé juste au-dessus du niveau de Fermi.

(2) n'a pas reçu d'interprétation dans le cadre des transitions non directes, par contre une structure à 4,8 eV qui apparaît sur les courbes de ε_2 déduites de l'effet photoélectrique a été interprétée comme étant une transition d'un niveau à 4,4 eV en-dessous du niveau de Fermi à l'état occupé juste au-dessus de ce niveau.

TABLEAU I

Différence d'énergie en eV aux points de haute symétrie

Ag

	$X_1 \rightarrow X_5$ largeur de bande d	$X_5 \rightarrow X_{4'}$	$E_F \rightarrow X_{4'}$	$L_{2'} \rightarrow E_F$	$L_2 \rightarrow L_1^u$	$L_3^u \rightarrow E_F$	$W_1 \rightarrow W_3^u$
Lewis et Lee (118)	3,1	5,94	1,90	0,40	4,57	4,3	11
Ballinger et Marshall (181)	3,9	5,4		0,34	4,08		9,86
Snow (1) (119)	2,6			0,17		5,4	
Snow (2)	1,8			0,01		4,1	
Jacobs (120)	2,9			0,29	5,5	4,6	
Ehrenreich et Philipp (40)	3,67	5,4	1,63	0,40	5,16	3,94	9,8
Cooper *et al* (109)		5,4		0,29		3,95	
Berglund et Spicer (71)	3,52	5,5	1,76	0,27	4,2		
Bahtnagar (125)	3,26	6,2	1,8	0,432	6,5	4,4	9,6
Nos mesures		5,4			4,42	4,42	12,7

(3) correspondrait à une transition d'un niveau à 5,5 eV en dessous du niveau de Fermi au niveau non occupé juste au-dessus de celui-ci.

(4) n'a pas été observé dans les expériences d'effet photoélectrique et n'a donc pas reçu d'interprétation dans le cadre des transitions non directes.

(5) correspondrait à une transition provenant du niveau à 4,4 eV en dessous du niveau de Fermi à un niveau situé à 6,7 eV au-dessus du niveau de Fermi.

Selon ces travaux la seule transition directe en se basant sur le schéma de bandes de Segall est la transition $L'_2 \rightarrow L_1$ de 4,2 eV. L'_2 serait localisé à 0,3 eV au-dessous du niveau de Fermi et L_1 à 3,7 eV au-dessus de ce niveau.

Enfin Phillips (126) a émis l'hypothèse que des effets de résonance à N corps pouvaient être présents dans le spectre de ε_2 des métaux nobles. Cependant à cause de la complexité des interactions électron-électron à telles énergies, le problème théorique n'est pas entièrement résolu.

En conclusion, nous pouvons dire que nos mesures sont en assez bon accord avec les structures indiquées par les plus récentes courbes calculées dans le cadre des schémas de bandes. Nous pensons avoir confirmé l'existence de quelques transitions directes pouvant d'ailleurs ne pas apparaître dans les mesures d'effet photoélectrique. Quant aux transitions de plus grande énergie, on peut penser qu'elles font intervenir des électrons plus profonds.

Plasmons.

Nous avons montré l'existence du pic (2) très prononcé de 4,42 eV, énergie correspondant à la région de plasmon et ayant fait l'objet d'un grand nombre de travaux du fait de sa complexité. La position théorique de l'oscillation de plasma est $\hbar\omega_p$ = 9,2 eV en comptant 10 électrons par atome. En fait, la résonance se produit à une énergie beaucoup pous basse par suite de l'existence de transitions interbandes comme l'a montré Ehrenreich (40). On peut penser aussi que le pic de la fonction - Im (ε^{-1}) à 3,8 eV est aussi dû à un ensemble plasmon

de volume - plasmon de surface non résolus. Cette interprétation est en bon accord avec les travaux de pertes d'énergie caractéristiques d'électrons de Creuzburg (128), Daniels (129) et Otto (130).

Le tableau II rassemble les pics de la fonction - Im (ε^{-1}) représentée fig. (46) et les pertes caractéristiques d'énergie les plus récentes.

TABLEAU II

Comparaison des pertes caractéristiques d'énergie avec les résultats optiques pour Ag en eV.

Nos mesures - Im (ε^{-1})	3,8	7,8	16,7	25	
Robins (1961) (133)	4,1	7,5	17,2	25	33,5
Creuzburg (1966) (128)	3,7	8	18	25,5	
Lynch *et al* (1968) (134)	4,2	7,6	17,0	24,4	33,6
Daniels (1969) (129)(131)	3,78	7,6	17,3	25,2	32,5

Nous avons tracé également la courbe d'absorption $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ fig. (47). L'ordre de grandeur est concordant avec les résultats de Haensel (132) pour la région commune autour de 40 eV. La conductivité $\sigma = nk\nu$ est représentée fig. (48).

Enfin, nous avons calculé N_{eff} nombre d'électrons par atome participant aux propriétés optiques en utilisant la règle de somme

$$\int_0^\infty \omega\varepsilon_2(\omega)d\omega = (2\pi^2 Ne^2/m)\ N_{eff}$$

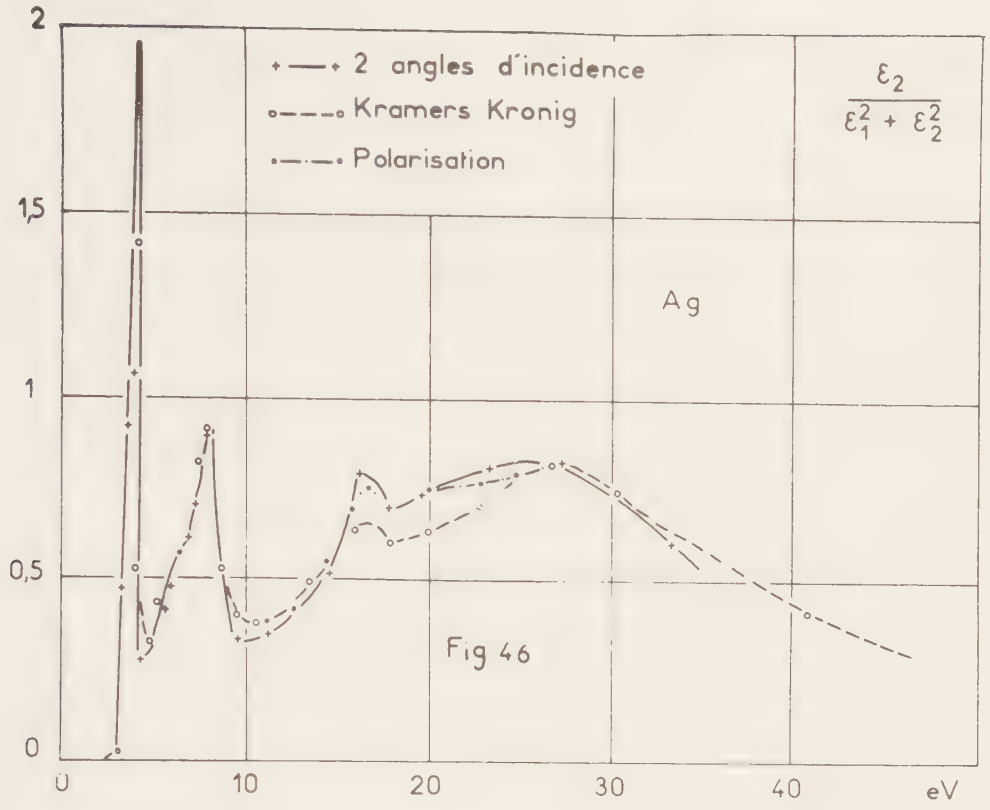

2
1,5
1
0,5
0
0
10
20
30
40
eV
+——+ 2 angles d'incidence
o——o Kramers Kronig
•—•—• Polarisation
$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$
Ag

Fig 46

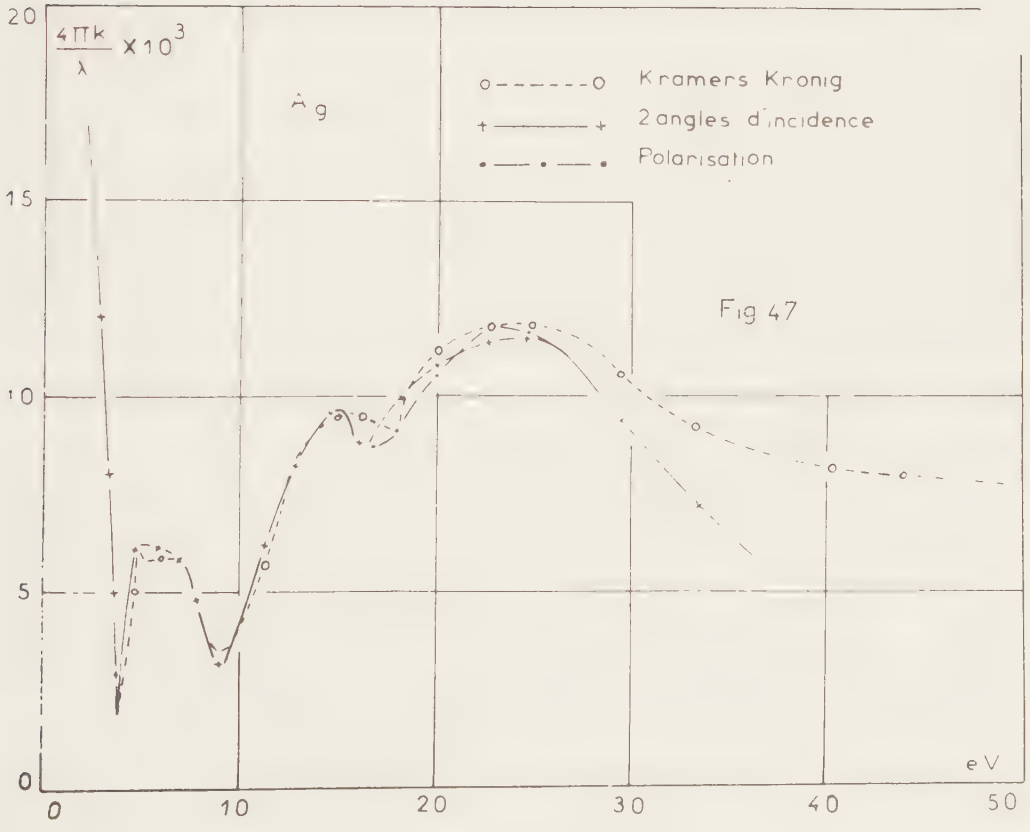

20
15
10
5
0
0
10
20
30
40
50
eV
$\frac{4\pi k}{\lambda} \times 10^3$
Ag
o-------o Kramers Kronig
+———+ 2 angles d'incidence
•—•—• Polarisation

Fig 47

La courbe est représentée fig. (49) ainsi que celles obtenues par Daniels (131) et Haensel (132) fig. (50). L'accord est tout à fait satisfaisant pour les régions communes.

Nous voyons sur cette figure de la figure (50) que la courbe croît lentement avec les énergies croissantes (avec un palier jusqu'à 3,9 eV seuil des transitions interbandes) et que la saturation à 11 électrons n'est atteinte que vers 100 eV, ceci nous permet de penser que les forces d'oscillateur des transitions concernant les électrons d ou s sont distribuées sur un très large domaine d'énergie.

Signalons aussi que la radiation émise par des couches minces a été observée avec un maximum d'intensité à λ = 3275 Å par Schreiber *et al* (105) ; la polarisation de cette lumière ainsi que la variation de son intensité en fonction de l'angle d'observation et de l'épaisseur de la couche confirment notre interprétation quant à la position du plasmon de volume.

III - *LE CUIVRE*.

Comme pour l'argent, de nombreux travaux ont été effectués sur le cuivre, dans le visible et le proche ultra-violet. Il existe quelques mesures de réflexion (40), (109), (135), (137) et de transmission (134) dans l'ultra-violet lointain, mais ces travaux sont relatifs, soit à un domaine assez limité de longueurs d'onde, soit faits sur des échantillons de cuivre dont l'état de surface n'est pas forcément très "propre", ne serait-ce que par une exposition à l'air. Nos couches sont préparées par évaporation thermique d'un fil de cuivre pur à 99,999 % à partir de creusets de molybdène, dans un vide de 10^{-6} mm de mercure ; la température d'évaporation du cuivre étant assez élevée, nous avons été obligé de refroidir les électrodes d'amenée de courant par une circulation d'eau afin d'éviter une détérioration du joint au passage air-vide, de ces électrodes. La vitesse d'évaporation est d'environ 20 Å par seconde et les épaisseurs de 1100 Å environ.

Résultats expérimentaux.

Le pouvoir réflecteur entre 3 et 10,5 eV est donné fig. (51), les courbes (1) et (2) sont relatives à des incidences de 45 et 18°, les courbes (3) et (4) correspondent aux pouvoirs réflecteurs sous incidence

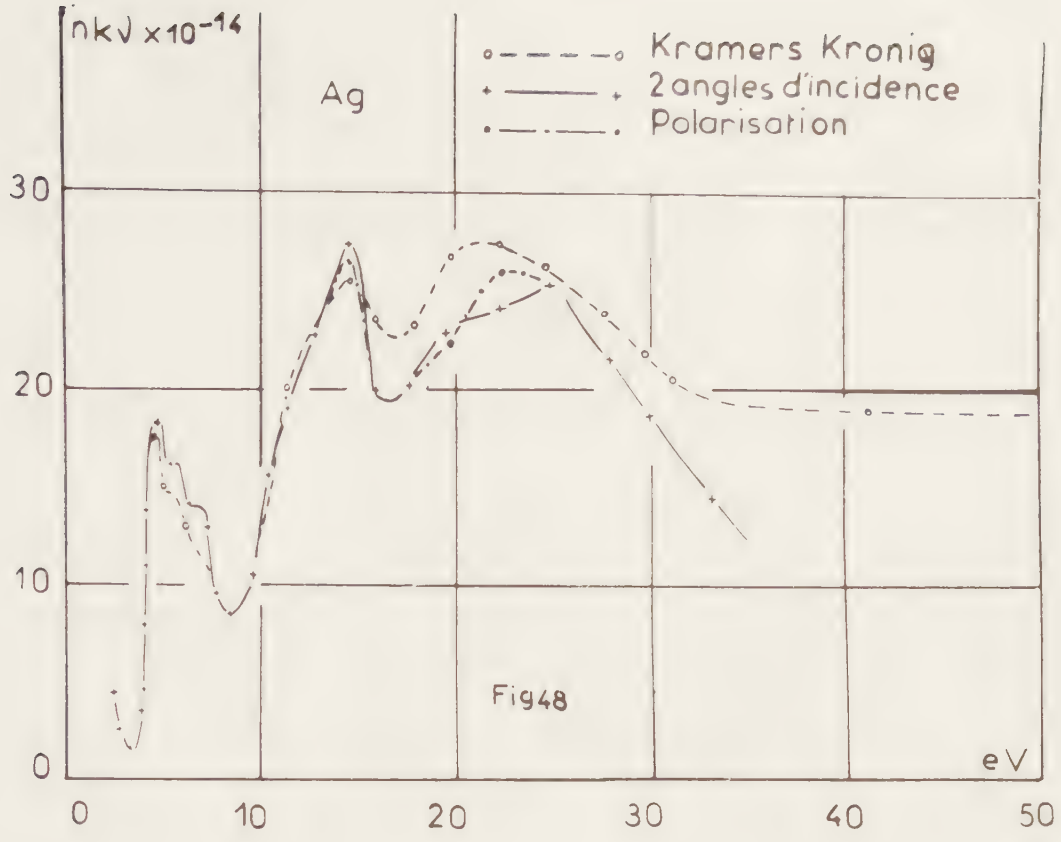
de 18°, pour la courbe (3) 12 heures après l'évaporation (la couche ayant été maintenue dans un vide de 10^{-2} mm de mercure) et pour la courbe (4), 2 heures plus tard (la couche ayant été exposée à l'air pendant ces deux heures). L'allure des quatre courbes est identique : on note d'abord une diminution régulière du pouvoir réflecteur de 3 à 4,7 eV, puis une remontée avec un maximum vers 5,5 eV et ensuite une nouvelle décroissance régulière jusqu'à 10 eV.

La comparaison de nos courbes avec celles d'autres auteurs montre que l'allure générale est la même. Nos valeurs sont sensiblement égales à celles de Beaglehole (135) mais nettement supérieures à celles d'Ehrenreich (40) pour du Cu poli électrolytiquement. Beaglehole attribue les pouvoirs réflecteurs plus faibles observés par Ehrenreich à la nature des couches et à la présence d'une couche mince d'oxyde d'une vingtaine d'Å d'épaisseur. Nous pouvons d'ailleurs constater sur les courbes (3) et (4) la diminution du pouvoir réflecteur due à la formation d'une couche d'oxyde.

La figure (52) représente les variations de n et k en fonction de l'énergie. Ces constantes optiques ont été calculées par la méthode des deux angles d'incidence. Les résultats sont en bon accord avec des mesures faites sur des échantillons recouverts de LiF (138), les constantes optiques de la sous-couche du cuivre ayant été calculées par une autre méthode (139). La courbe représentant la variation de k présente trois maximums à 4,35, 5,4 et 7,3 eV. La figure (53) représente les variations de ε_1 et ε_2 : ε_1 s'annule à 7,25 eV ; la courbe ε_2 a un maximum très prononcé à 4,3 eV, un épaulement vers 5,4 eV et un maximum à 7,3 eV. La fonction perte d'énergie $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$ est représentée fig. (54). Elle est caractérisée par un important maximum à 6,5 eV et deux autres maximums à 4,1 et 5 eV.

Interprétations.

Le cuivre est un métal noble appartenant au système cubique face centrée ; son paramètre de réseau est égal à 3,608 Å. La structure de bandes est très différente de celle du modèle des électrons libres, en particulier les bandes d et s se recouvrent. Des calculs théoriques


nkJ x10⁻¹⁴
Ag
Kramers Kronig
2 angles d'incidence
Polarisation
30
20
10
0
Fig48
eV
0
10
20
30
40
50

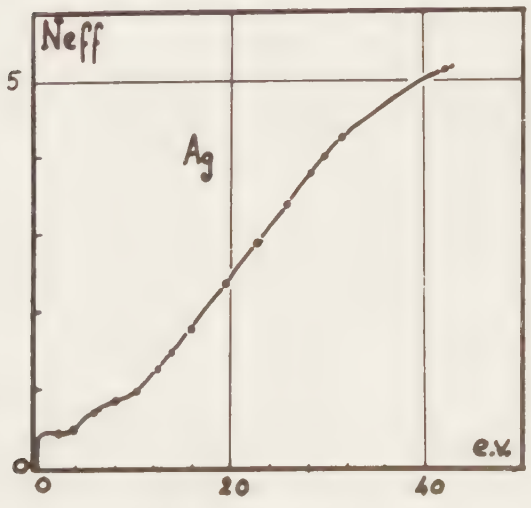

Neff
5
Ag
e.v.
0
20
40

Fig 49

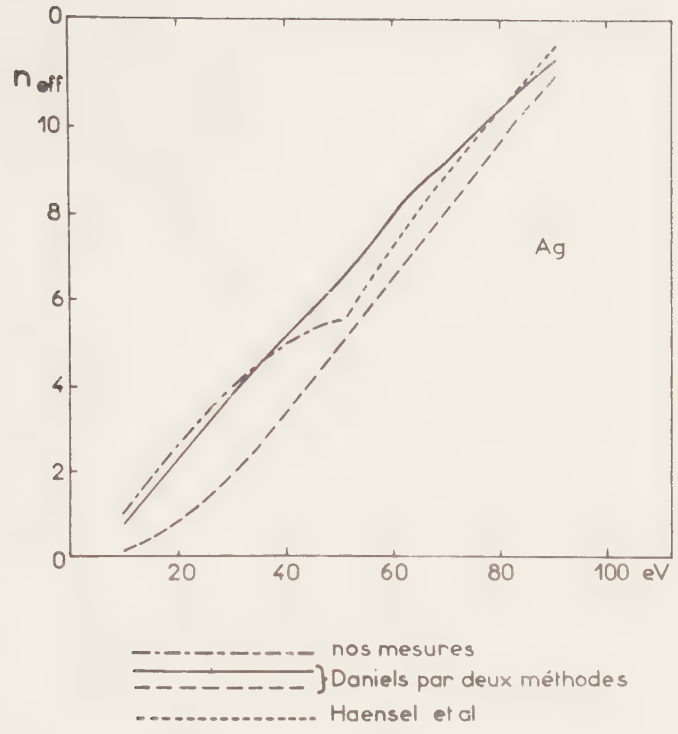

0
n_{eff}
10
8
6
4
2
0
20
40
60
80
100 eV
Ag
nos mesures
Daniels par deux méthodes
Haensel et al

Fig 50

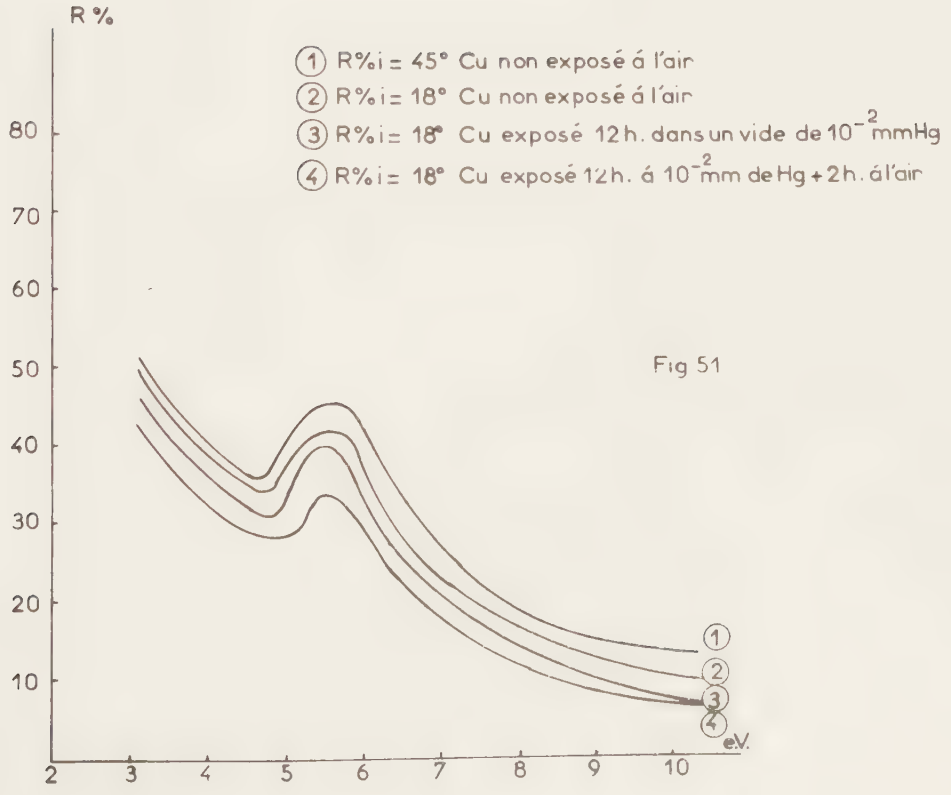

R %
① R%i = 45° Cu non exposé á l'air
② R%i = 18° Cu non exposé á l'air
③ R%i = 18° Cu exposé 12h. dans un vide de 10^{-2} mmHg
④ R%i = 18° Cu exposé 12h. á 10^{-2} mm de Hg + 2h. á l'air
80
70
60
50
40
30
20
10
2
3
4
5
6
7
8
9
10
eV.
①
②
③
④

Fig 51

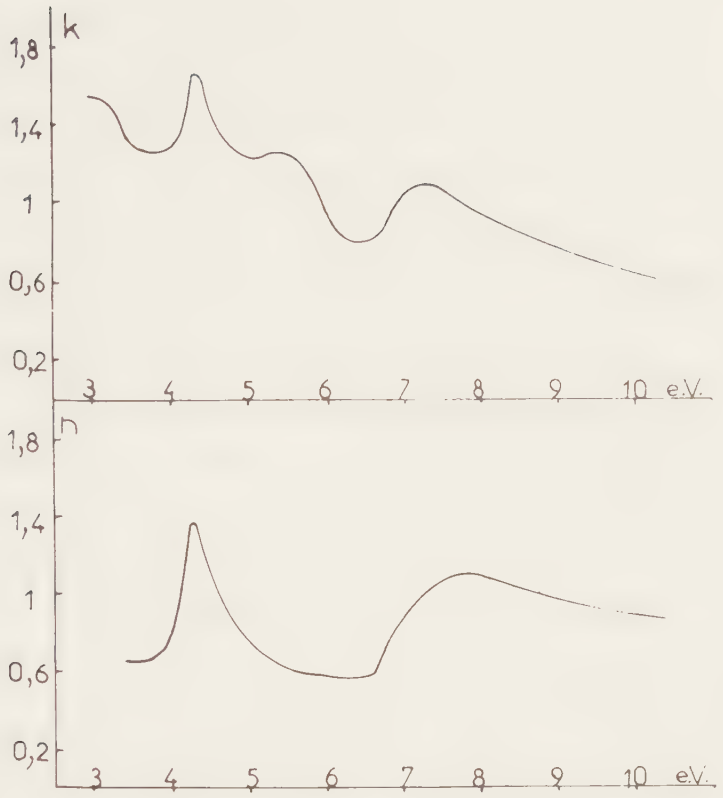

k
1,8
1,4
1
0,6
0,2
3
4
5
6
7
8
9
10 eV.
n
1,8
1,4
1
0,6
0,2
3
4
5
6
7
8
9
10 eV.

Fig 52

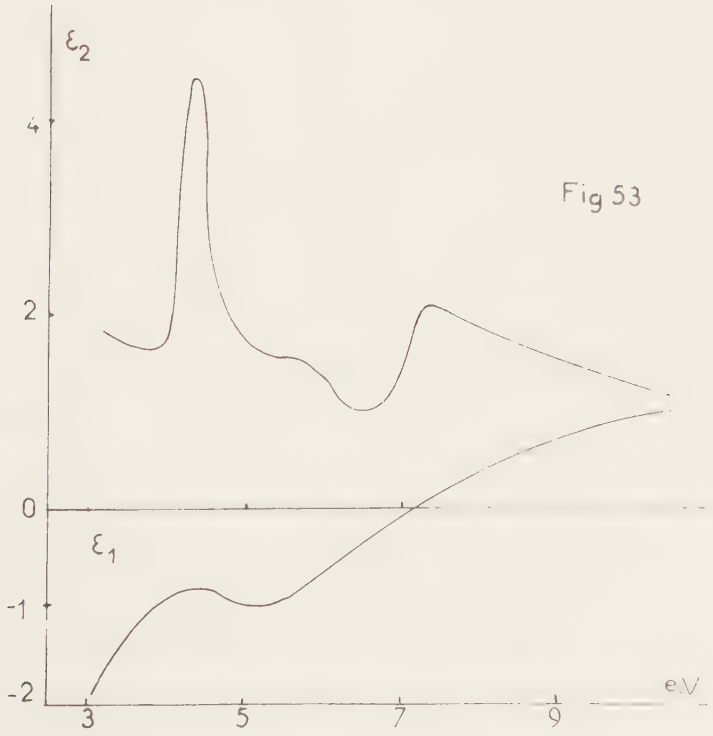

ε2
4
2
0
ε1
-1
-2
3
5
7
9
eV

Fig 53

de structures de bandes récents ont été faits par Segall (140) puis par Burdick (141). D'autre part Roaf (142) à partir d'autres résultats expérimentaux tels que ceux obtenus dans les mesures d'effet Haas van Alphen obtenues par Shoenberg (115), a déterminé la surface de Fermi du cuivre qui est en bon accord avec celles déduites des schémas de bandes précédents. Ces résultats montrent en particulier que la surface de Fermi arrive au contact de la surface de la zone de Brillouin au voisinage du point L et qu'il y a ainsi 8 cols cylindriques au centre des faces hexagonales de la zone. Le calcul des dimensions de ces "cols" et du "corps" de la surface de Fermi permet une vérification des schémas de bandes proposés. Le schéma de bandes que nous utilisons est celui de Burdick fig. (55) ; les bandes d correspondent aux états compris entre L_1 et L_3 au point L ; il en résulte au point Γ une largeur de bande d donnée par $\Gamma_{12} - \Gamma'_{25}$ et au point X par $X_1 - X_5$.

Sur le tableau (III) sont indiquées les différences d'énergies aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin obtenues par différents auteurs. Les sept premières lignes correspondent à des travaux théoriques, les cinq dernières à des résultats expérimentaux ; dans celles-ci figurent les résultats de Berglund et Spicer qui sont relatifs à des mesures d'effet photoélectrique. Comme pour l'argent ces auteurs considèrent que les transitions non directes sont dominantes, la conservation du vecteur k n'étant pas primordiale.

En vue de la discussion relative aux diverses interprétations des discontinuités situées entre 3 et 10 eV, nous avons regroupé sur la figure (56) 4 courbes $\varepsilon_2(\omega)$.

1) La courbe théorique I calculée par Mueller et Phillips (143).

2) La courbe obtenue par Beaglehole (148) II à partir de mesures optiques.

3) La courbe III obtenue par Krolikowski (149) à partir de mesures d'effet photoélectrique.

4) Nos mesures (courbe IV).

Trois discontinuités principales apparaissent sur cette figure.

Pic (1) à 4,27 eV.

C'est la principale discontinuité de notre courbe expérimentale d'ailleurs en bon accord avec les autres courbes. La première interprétation en a été faite par Ehrenreich et Philipp (40) qui assignent à un pic situé à 4,5 eV, les transitions $X_5 \rightarrow X'_4$ et $L'_2 \rightarrow L_1$ conformément au schéma de bandes de Segall. Cependant selon Beaglehole, cette interprétation est sujette à un certain nombre de critiques. Principalement ces auteurs considèrent la force d'oscillateur correspondant à l'excitation à partir de la bande d comme étant indépendante de k alors que celle-ci doit varier en gros comme k^4 et ils ne font pas intervenir les transitions à partir des bandes d les plus basses. D'autre part, l'excitation des électrons de valence du cuivre n'est pas complètement terminée même pour des énergies de l'ordre de 5 eV et à cette énergie il devient possible d'exciter des électrons auprès de L provoquant ainsi une contribution importante à ε_2. La courbe ε_2 donnée par Beaglehole présente un large pic vers 5 eV et on peut penser qu'il correspond alors aux deux discontinuités non résolues de 4,2 et 5,4 eV. Gerhardt (146), d'autre part, étudie la variation relative du pouvoir réflecteur entre 1,5 et 5,5 eV, ainsi que l'influence sur les constantes optiques, de la déformation d'un cristal de cuivre. Il conclut de ses travaux que la force d'oscillateur de la transition $X_5 \rightarrow X'_4$ doit être très faible comparée à celle de la transition $L'_2 \rightarrow L_1$, donc elle peut n'apparaître que faiblement dans ε_2, (faible épaulement à 4,0 eV attribué à $X_5 \rightarrow X'_4$ et pic principal à 4,15 eV attribué à la transition $L'_2 \rightarrow L_1$). Cette interprétation est aussi confirmée par Mueller et Phillips (143) qui calculent le spectre interbande du cuivre dans le cadre de la R.P.A. Le pic de leur courbe théorique ε_2 situé à 4,3 eV est attribué à la transition $L'_2 \rightarrow L_1$. En effet ayant séparé les contributions à ε_2 des transitions d → bande de conduction des transitions bande de conduction → bande de conduction (fig. 57), ces dernières apparaissent surtout comme importantes dans la région du "col" près de L (transition $L'_2 \rightarrow L_1$). Il faut signaler l'interprétation identique donnée par Pells et Shiga (147). Ces auteurs trouvent un très faible épaulement à 3,97 eV qu'ils attribuent à la transition $X_5 \rightarrow X'_4$ et un pic principal à 4,78 eV relatif à la transition $L'_2 \rightarrow L_1$. D'autre part, parallèlement à ces mesures optiques, de nombreuses études d'effet photoélectrique ont été réalisées pendant ces

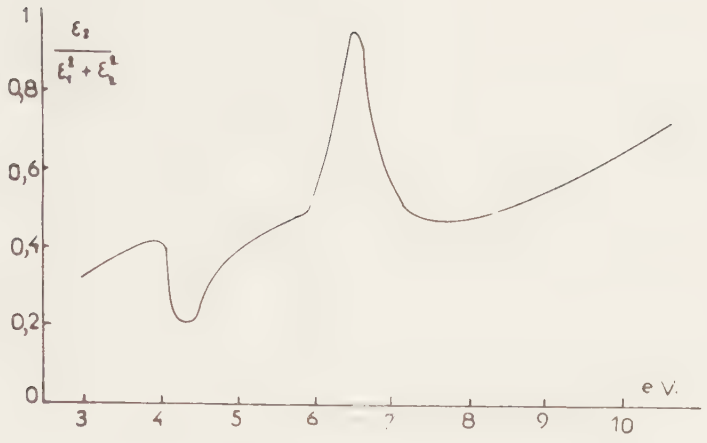


Fig 54

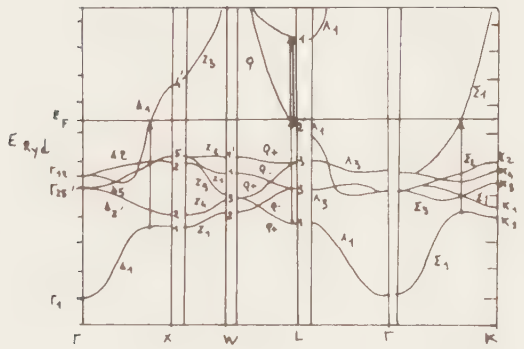


Schéma de bande du cuivre d'après Burdick (1949)

Fig 55

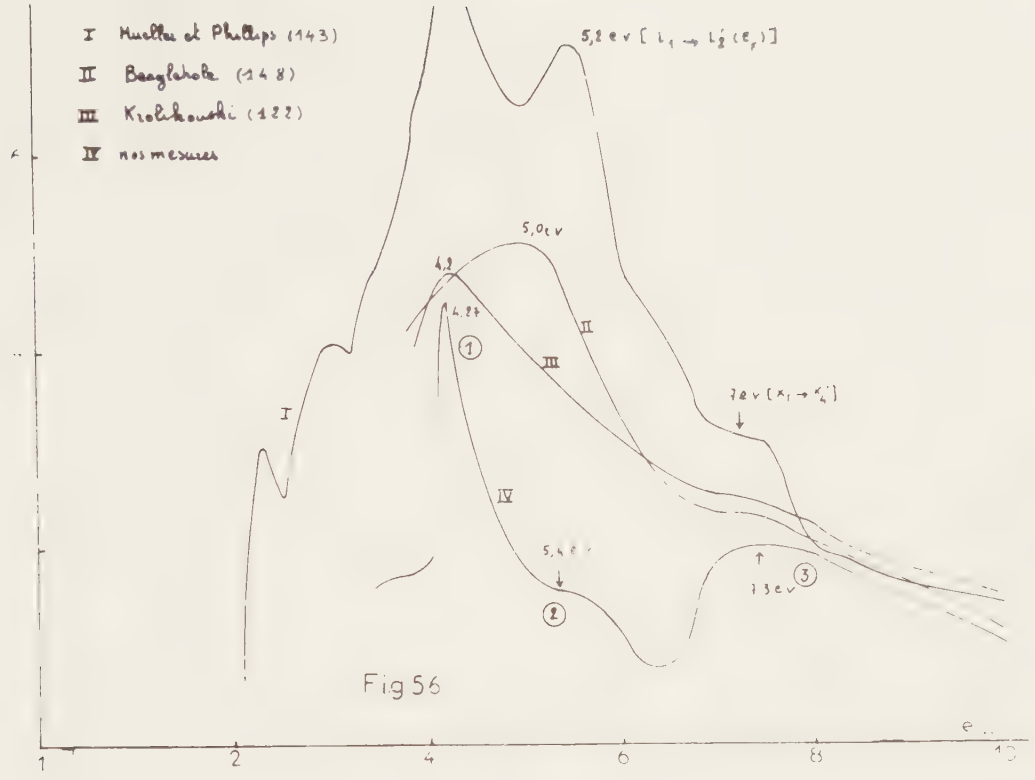


Fig 56

contribution des transitions interbandes à $\varepsilon_2(\omega)$
entre 2 et 8 e.v. d'après : Mueller et al (143)

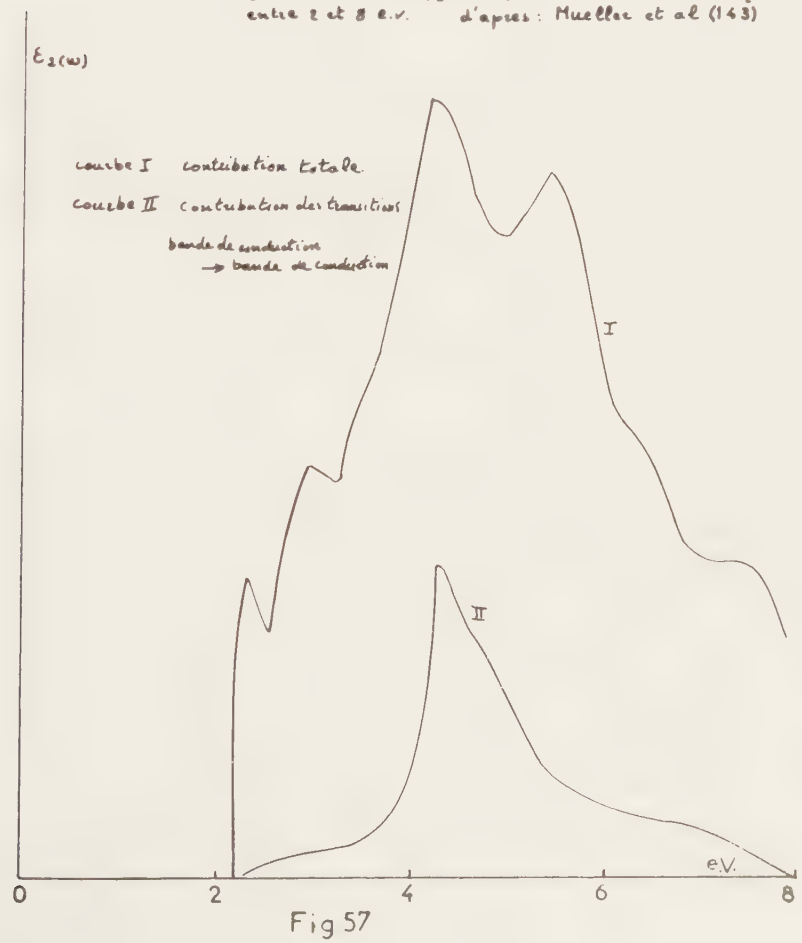


Fig 57

TABLEAU III

Différence d'énergie en eV aux points de haute symétrie

Cu

	$X_1 \rightarrow X_5$ largeur de bande d	$L_3^u \rightarrow L'_2$	$X_5 \rightarrow X'_4$	$L'_2 \rightarrow L_1^u$	$L_1 \rightarrow L'_{2(EF)}$	$X_1 \rightarrow X'_4$
Mueller et Phillips (143)			4,08	4,2	5,3	7,3
Ballinger et Marshall (121)	3,67	2,43	4,62		5,7	8,3
Ballinger et Marshall (121)	4,2	0,68	2,98		5,9	7,2
Herman et Skillman (144)	2,43	4,2			6,4	
Segall (140)	3,52	1,63	4,08		4,8	7,6
	4,08	1,76	4,62		5,4	8,64
Wakoh (145)	3,4	2,76			4,8	
Gerhardt (146)			4,0	4,15	4,8	
Cooper *et al* (109)			4,6	4,6		
Berglund et Spicer (71)			4,76			7,3
Pells et Shiga (147)			3,97	4,78	5,32	
Nos mesures				4,27	5,4	7,3

dernières années. On peut citer principalement les travaux de Berglund et Spicer (70), Krolikowki (122), Krolikowski et Spicer (149). La courbe reportée fig. (56) est celle calculée par Krolikowski à partir des courbes de densité d'états ; elle présente également un maximum à 4,2 eV. Selon cet auteur, comme pour l'argent, il y aurait prédominance de transitions "non directes" c'est-à-dire de transitions où la conservation du vecteur d'onde n'est plus une règle importante. Le pic de 4,2 eV serait une telle transition à partir d'un niveau situé à 2,4 eV au-dessous du niveau de Fermi vers un niveau à 1,8 eV au-dessus du niveau de Fermi. Cependant la transition directe $L'_2 \rightarrow L_1$ est également mise en évidence par ces mesures photoélectriques, mais elle ne participerait que pour une faible part (environ 10 %) à la contribution totale de ε_2 dans cette région (le point L'_2 est situé environ à 0,35 eV (122) au-dessous du niveau de Fermi, le point L_1 à 4,05 eV au-dessus). Ceci a également été mis en évidence par des mesures relatives à des alliages 87 % Cu - 13 % Ni (150) ; en effet, dans les alliages, l'ordre cristallin est perturbé et les transitions directes doivent disparaître alors que les transitions non directes ne sont que peu affectées. Il est difficile d'établir une différence entre transition directe et non directe dans un métal tel que le cuivre puisque la bande d est pratiquement plane et que l'énergie des états électroniques dans cette bande est pratiquement constante. La contribution de $L'_2 \rightarrow L_1$ est aussi confirmée par Phillips (151), mais avec une contribution plus élevée (30 %). Il faut enfin signaler les récentes mesures de magnétoréflexion de Schnatterly (152) qui trouve également une structure de sa courbe ε_2 à 4,0 eV.

En conclusion, actuellement, on peut donc bien considérer le pic de 4,27 eV comme dû, pour une part (qui reste encore à préciser) à la transition directe $L'_2 \rightarrow L_1$ (nous sommes les premiers auteurs à avoir mis cette transition en évidence à partir de mesures optiques), mais il existe également la possibilité de la présence voisine d'une transition non directe. Il faut aussi noter la contribution possible de la présence voisine d'une transition non directe. Il faut aussi noter la contribution possible de la transition $X_5 \rightarrow X'_4$.

Epaulement (2) à 5,4 eV environ.

Selon la figure (56) on peut déjà dire qu'il y a bon accord avec le pic de la courbe théorique de Mueller et Phillips à 5,3 eV. Les travaux de Gerhardt, Mueller et Phillips et Pells et Shiga situent cette discontinuité à 4,8, 5,3 et 5,32 eV respectivement. Par contre, celle-ci est absente des courbes de Ehrenreich et de Beaglehole comme nous l'avons déjà signalé. Les mesures photoélectriques de Krolikowski ne font pas non plus apparaître d'épaulement à 5,4 eV, peut-être à cause de la trop faible force d'oscillateur de cette transition. Selon les travaux théoriques de Mueller et Phillips cet épaulement peut être attribué à la transition $L_1 \rightarrow L'_2\ (E_F)$. La courbe ε_2 de l'alliage est comparée avec la courbe de Beaglehole et on voit que le maximum de 5 eV existe toujours pour l'alliage. On peut donc penser qu'il doit bien y avoir une contribution de transition non directe vers cette énergie et que effectivement les transitions directes $L'_2 \rightarrow L_1$ de 4,2 eV et $L_1 \rightarrow L'_2\ (E_F)$ de 5,2 eV ont disparu.

Pic (3) à 7,3 eV.

L'interprétation de ce pic paraît plus simple que celle des deux autres discontinuités. On peut d'abord remarquer que les 4 courbes ε_2 de la figure (57) indiquent un palier à cette énergie. Selon Mueller et Phillips (143) il correspond à une transition $X_1 \rightarrow X'_4$; en effet la contribution à ε_2 des transitions bande d → bande de conduction présente un maximum à 7,3 eV. Krolikowski l'interprète comme étant dû à des transitions non directes à partir d'un niveau situé à 7,1 eV au-dessous du niveau de Fermi à un niveau situé à 0,2 eV au-dessus du niveau de Fermi.

Plasmon.

On sait qu'un plasmon de volume est caractérisé par un pic de la fonction $-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1})$ une valeur nulle de ε_1 et $\varepsilon_2 < 1$. Ces conditions sont réalisées vers 6,5 eV pour nos courbes expérimentales. Cette énergie est également en bon accord avec le fait que l'énergie théorique du plasmon est de 9,3 eV (40) et qu'elle peut être déplacée par la proximité de transitions interbandes. On peut également comparer les pics de la fonction $-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1})$ aux pics des pertes caractéristiques d'énergie rassemblés dans le tableau IV.

On peut dire que l'accord dans l'ensemble est assez bon. Cependant l'interprétation de Powell qui considère le pic de 7,2 eV comme correspondant à un plasmon de surface ne nous semble que partielle. En effet, si l'on trace la courbe $-\mathrm{Im}(1/1+\varepsilon)$ fig. (58), on observe un maximum caractéristique d'un plasmon de surface vers 6,2 eV et non 7,2 eV. Nous sommes donc plutôt portés à suggérer l'existence simultanée d'un plasmon de volume et d'un plasmon de surface d'énergies très voisines et non résolus par les mesures de pertes caractéristiques d'énergie. D'autre part, nous avons aussi signalé l'existence de la transition $X_1 \rightarrow X'_4$ à 7,3 eV donc située également dans cette même région énergétique.

TABLEAU IV

Nos mesures $(-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1}))$	Thirlwell (153) (1968)	Powell (154) (1960)	Ehrenreich *et al* (40) $(-\mathrm{Im}(\varepsilon^{-1}))$
4,1	3,5	4,4	4,1
6,5	6,8	7,2	7,5

Il faut noter aussi les résultats récents des pertes caractéristiques de Creuzburg (128) (mais sans valeurs numériques) également en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Comparaison des résultats de l'argent et du cuivre.

Ces deux métaux nobles appartiennent au système cubique face centrée et présentent de nombreux points communs dans leurs propriétés. La bande de conduction provient d'états 4s et 3d pour le cuivre et des états 5s et 4d pour l'argent. Les schémas de bandes présentent une grande analogie avec une différence importante relative à la distance énergétique des bandes d au-dessous du niveau de Fermi.

Leur surface de Fermi vient au contact de la zone de Brillouin au point L milieu des faces hexagonales, mais le diamètre du "col" au point L est plus faible pour l'argent que pour le cuivre. La transition $L'_2 \rightarrow L_1$ sera donc présente dans le spectre des deux métaux. De même le seuil des transitions interbandes y peut être associé à la tran-

sition $L_3 \rightarrow E_F$, mais cette transition a lieu à 4,4 eV pour l'argent et seulement vers 2 eV pour le cuivre. Signalons aussi que des effets de résonance ont été proposés par Phillips pour le cuivre et pour l'argent. Ils proviendraient d'une interaction de Coulomb entre l'électron excité dans la bande de conduction et le trou laissé dans la bande d. Cette interaction est perturbée par des effets à N corps, il n'y aurait pas ici l'intervention d'exciton mais création d'une résonance provoquant un pic dans le spectre de ε_2 du cuivre et de l'argent au voisinage du seuil des transitions interbandes.

IV - LE MAGNESIUM.

Le magnésium fait partie du système hexagonal compact avec, dans l'espace réel, des vecteurs pour le réseau a = 3,1890 Å et c = 5,1777 Å, ce qui donne un rapport c/a = 1,62 très proche du rapport idéal 1,63 utilisé pour obtenir les surfaces de Fermi (155) ; d'autre part l'étude de la structure de bandes et de la surface de Fermi (155, 156, 157) montrent également que l'approximation des électrons presque libres est valable. Ceci est également confirmé par Animalu et Heine (158) qui trouvent une valeur très proche de l'unité pour la masse effective.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce comportement doit se traduire dans notre domaine de mesures (la fréquence théorique d'oscillation de plasma en considérant les 2 électrons de valence étant λ_c = 1140 Å) par un pouvoir réflecteur élevé pour les longueurs d'onde supérieures à λ_c.

Or peu de mesures optiques (137, 161-162) ont été faites sur le magnésium dans l'ultraviolet lointain et les résultats antérieurs (137) sont loin de montrer un pouvoir réflecteur aussi élevé jusqu'à des longueurs d'onde aussi courtes sans doute à cause de mauvaises conditions expérimentales (en particulier la surface doit être libre d'oxyde donc ne pas avoir été exposée à l'air).

Notre travail reprend l'ensemble des mesures pour le domaine 1100-2500 Å. Le magnésium pur à 99,99 % sous forme de bâtonnets est placé dans une spirale de tungstène et évaporé par effet Joule sur des supports de pyrex à température ambiante. La vitesse d'évaporation est

de 100 à 300 Å/s, l'épaisseur des couches est d'environ 1500 Å, elle est mesurée par interférométrie comme pour les autres métaux (159). Les couches sont polycristallines ; nous n'avons pas considéré l'anisotropie qui doit d'ailleurs être très faible dans l'ultraviolet lointain (170).

Les courbes du pouvoir réflecteur pour les incidences de 20° et 60° sont représentées fig. (59). La courbe (2) est relative à la même couche remise à l'air et la courbe (1) est celle obtenue précédemment par Sabine (137). On constate que nos résultats présentent des valeurs nettement plus élevées que les mesures précédentes relatives à des couches exposées à l'air donc oxydées. La différence est surtout importante du côté des courtes longueurs d'onde. On voit aussi apparaître la chute brusque vers 1200 Å conformément aux prévisions théoriques. Sur la figure (60) nous comparons le pouvoir réflecteur en incidence normale et celui calculé selon les équations de la théorie de Drude avec λ_c = 1198 Å et $\tau = 1{,}1.10^{-15}$ s (160) (valeurs obtenues par La Villa et Mendlowitz (160) à partir de l'étude des pertes caractéristiques d'énergie des électrons). Nous constatons bien sûr un écart entre les 2 courbes mais la théorie des électrons libres apparaît comme une bonne approximation pour le magnésium. Des mesures très récentes faites en ultravide viennent confirmer cette conclusion en montrant un meilleur accord entre les courbes expérimentale et théorique. Enfin on peut voir sur la courbe expérimentale de réflexion un minimum vers 1700 Å. L'interprétation de cette anomalie est expliquée par l'existence d'un plasmon de surface comme il sera vu plus loin.

A partir de ces mesures de réflexion et en utilisant les relations de Kramers-Kronig et la méthode des deux angles d'incidence, nous avons calculé n et k. Les résultats des deux méthodes sont identiques et sont représentés sur la figure (61), k décroît constamment avec la longueur d'onde pour notre domaine de mesures, les valeurs à 1200 Å sont en bon accord avec les résultats précédents de Hunter (161), Kroger et Tomboulian relatifs à des mesures d'absorption (162) sur couches très minces.

Sur la figure (62) sont données les courbes $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ $\varepsilon_2 = 2nk$ en fonction des longueurs d'onde. ε_2 présente un maximum à

1850 Å (6,7 eV) et ε_1 s'annule à 1160 Å. Le maximum de 6,7 eV bien que faible peut permettre l'hypothèse d'une transition interbande pour cette énergie. D'autre part, on sait que

$$\varepsilon_2(\text{exp}) = \varepsilon_2^f + \delta\varepsilon_2^b$$

ε_2^f correspond aux électrons libres, $\delta\varepsilon_2^b$ aux électrons liés.

Dans notre domaine de mesures, correspondant à la région d'oscillation de plasma et au domaine immédiatement inférieur en énergie, il est vraisemblable que les valeurs de $\varepsilon_2(\text{exp})$ représentent presque uniquement $\delta\varepsilon_2^b$, soit la contribution des électrons liés. En effet ε_2^f peut être calculée à partir de la relation

$$\varepsilon_2^f = \omega_p^2\tau / \left[\omega(1 + \omega^2\tau^2)\right]$$

à la condition que l'on dispose de résultats expérimentaux pour des énergies inférieures à 0,40 eV. Il n'existe malheureusement pas de mesures optiques sur couches évaporées dans cette région spectrale, cependant les travaux de Lenham et Treherne (163) relatifs à des monocristaux nous ont permis un calcul approximatif de ε_2^f ; on trouve bien des valeurs très faibles de ε_2^f pour notre région spectrale. La courbe fonction perte - Im (ε^{-1}) est représentée sur la figure (63), elle a un maximum très aigu à 10,4 eV, il est en bon accord avec les pics de pertes caractéristiques d'énergie des électrons (164) et la fréquence théorique de 10,9eV (1140 Å) ; il s'agit d'un plasmon de volume. D'autre part, sur la partie détaillée de la courbe, on constate l'existence d'un palier à 7,2 eV, énergie qui correspond sensiblement à $\frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}}$ = 7,7 eV et au pic de 7,1 eV des pertes d'énergie caractéristiques des électrons. Il s'agit d'un plasmon de surface. Pour la courbe de la fonction perte relative à une couche remise à l'air, on peut voir un aplatissement et un déplacement du pic correspondant au plasmon de volume. On peut remarquer également la disparition du plasmon de surface ce qui est en bon accord avec les travaux de Powell et Swan sur l'oxydation du magnésium, (modifications des courbes de pertes caractéristiques d'énergie en fonction de l'oxydation

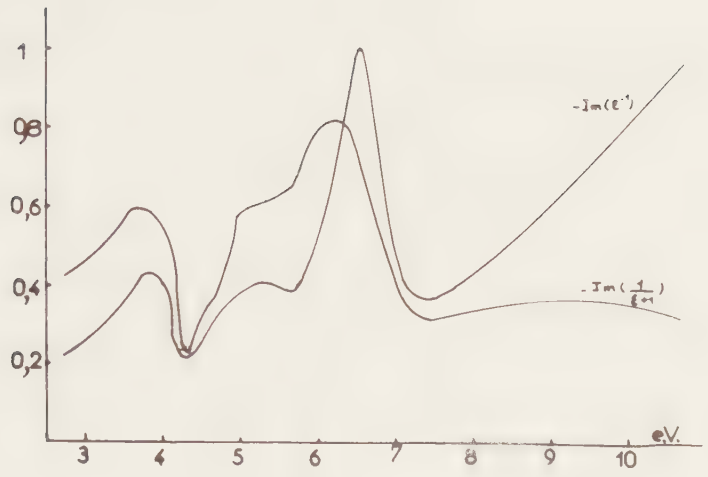

1
0,8
0,6
0,4
0,2
-Im(ε⁻¹)
-Im(1/ε+1)
3
4
5
6
7
8
9
10
eV.

Fig 58

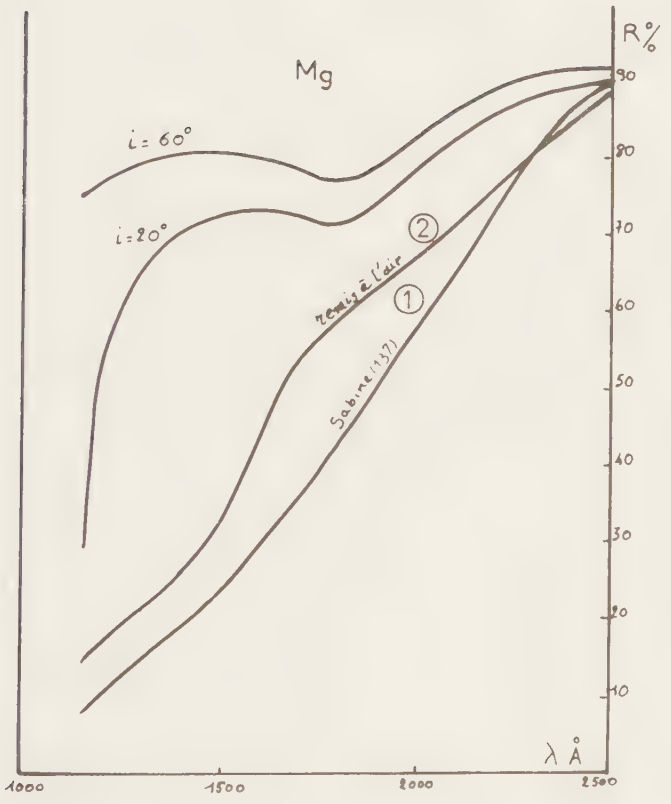

Mg
R%
i = 60°
i = 20°
②
①
revenu à l'air
Sabine (1937)
λ Å
1000
1500
2000
2500
90
80
70
60
50
40
30
20
10

Fig 59

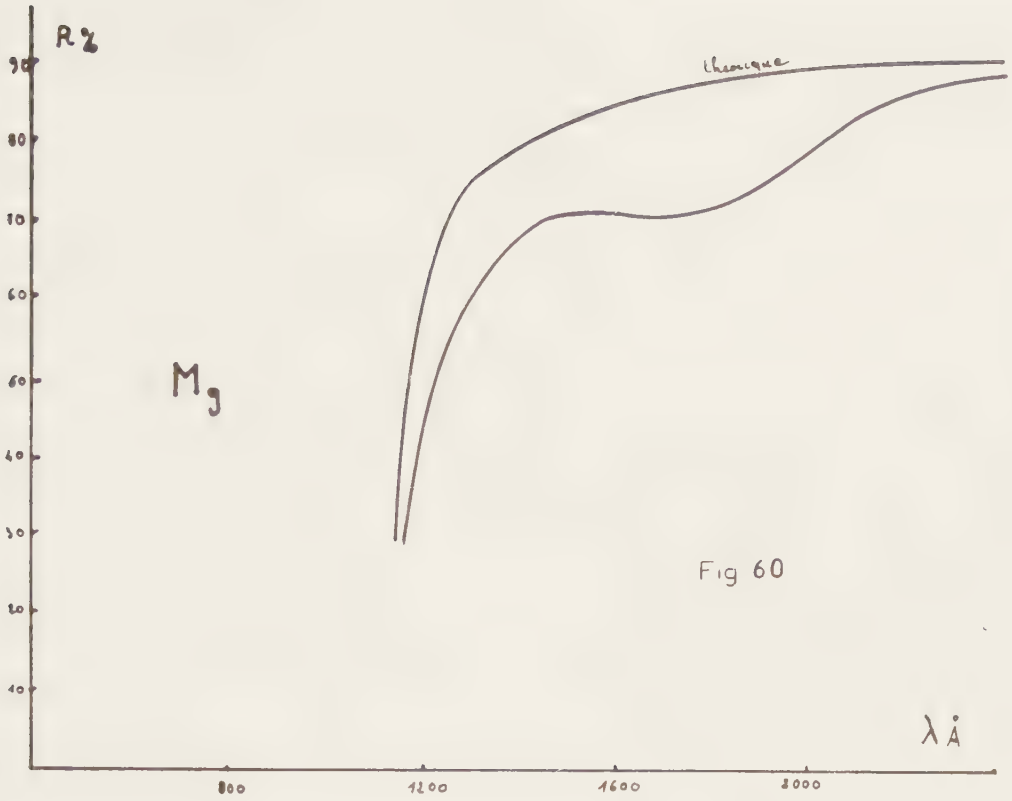

R %
90
80
70
60
50
40
30
20
10
théorique
Mg
λ Å
800
1200
1600
2000

Fig 60

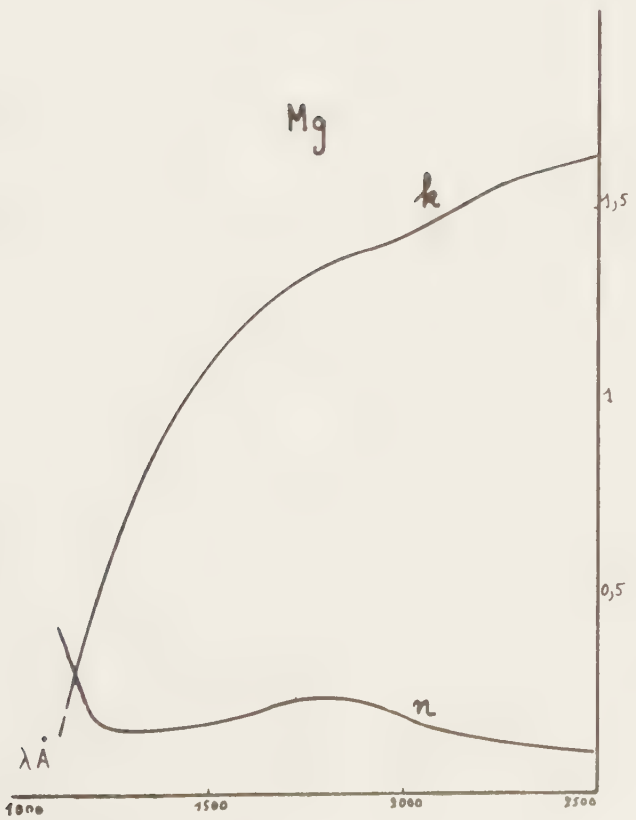

Mg
k
n
1,5
1
0,5
λ Å
1000
1500
2000
2500

Fig 61

des surfaces (164)). En effet on a vu que la fréquence théorique d'oscillation de plasma de surface ω_s se déduisant de la relation

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon}}$$

varie avec la constante diélectrique ε du milieu en contact avec la surface. On a vu également que le plasmon de surface apparaissait sur la courbe de réflexion par la présence d'un léger minimum. C'est d'ailleurs la première fois que ce phénomène a été mis en évidence dans des travaux optiques expérimentaux. Ce résultat a également été confirmé par les travaux de Feuerbacher et Steinmann sur l'aluminium (165). Enfin, nous avons tracé la courbe de dispersion du plasmon de surface pour le Mg, fig. (64). Cette courbe se trouve entièrement dans la région non radiative si $K > \frac{\omega}{c}$ mais elle peut être déplacée dans le domaine radiatif par l'addition d'un vecteur d'onde correspondant aux irrégularités de la surface. Le plasmon peut alors rayonner de la lumière ou être excité par celle-ci.

V - LE PLOMB.

Les seuls travaux relatifs aux propriétés optiques du plomb dans l'ultra-violet lointain sont ceux déjà anciens de Sabine (137) sur des échantillons exposés à l'air donc oxydés. Aucune autre mesure récente n'ayant été faite dans l'ultra-violet lointain, il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude dans des conditions expérimentales nettement meilleures et sur un plus grand domaine spectral (500 - 3000 Å). Le plomb utilisé, de pureté 99,99 % se présente sous forme de fil de 0,5 mm de diamètre, il est évaporé à partir de creusets de molybdène ayant la forme de "sigma", sur des supports de pyrex à la température ambiante dans un vide inférieur à 10^{-5} torr. La vitesse d'évaporation est de 100 à 300 Å/s et l'épaisseur de la couche d'environ 1200 Å.

Nous avons représenté fig. (65) le pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde entre 500 et 3000 Å pour trois incidences, 20°, 45°, 60°, au-dessus de 1000 Å, et trois autres incidences 45°, 60°, 70° de 300 à 1100 Å. (En effet le pouvoir réflecteur $R_{20°}$ devient trop faible au-dessous de 900 Å aussi avons-nous dû faire des mesures relatives à de plus grands angles d'incidence). Les valeurs sont nette-

ment supérieures à celles obtenues par Sabine et montrent aussi le rôle important joué par l'oxydation. Ceci est également mis en évidence par la courbe 1 correspondant au pouvoir réflecteur en incidence normale pour une couche maintenue 24 h dans un vide de 10^{-2} torr et la courbe 2 correspondant à la même couche exposée à l'air.

N'ayant trouvé dans la littérature aucune mesure de réflexion pour les grandes longueurs d'onde, nous n'avons pu utiliser les relations de Kramers-Kronig mais uniquement la méthode des deux angles d'incidence pour la détermination des constantes optiques. Sur la figure (66), nous avons représenté la variation de n et k en fonction de la longueur d'onde. Les courbes ε_1, ε_2 et fonction perte sont représentées sur la figure (67). L'allure des courbes ε_1 et ε_2 montre de façon très nette que ce métal ne suit absolument pas la théorie de Drude. La courbe fonction perte présente un maximum prédominant à 12,7 eV correspondant à un pic des pertes caractéristiques d'énergie (76) ; dans cette région ε_1 s'annule et ε_2 a une valeur assez faible, les pentes de ces deux courbes sont de signe contraire. D'autre part, la fréquence théorique de plasma, en comptant quatre électrons par atome est situé à 13,4 eV. Tout ceci semble indiquer que ce pic correspond à une oscillation de plasmon de volume élargie et déplacée par transition interbande. La courbe ε_2 montre qu'il doit y avoir un certain nombre de transitions interbandes principalement celles situées aux environs de 5 et 10 eV. L'existence de la transition de 5 eV confirme l'hypothèse faite par Rasigny *et al* (166). Quant au maximum de 22 eV il pourrait être dû à des transitions O_{IV} et O_V [d'après les valeurs des niveaux énergétiques données par Bearden et Burr (167) alors que ces mêmes transitions étaient prévues précédemment à 33 eV selon Sandström (168)].

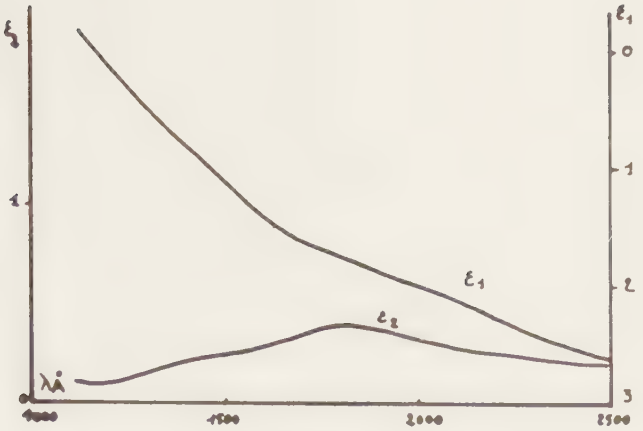


Fig 62

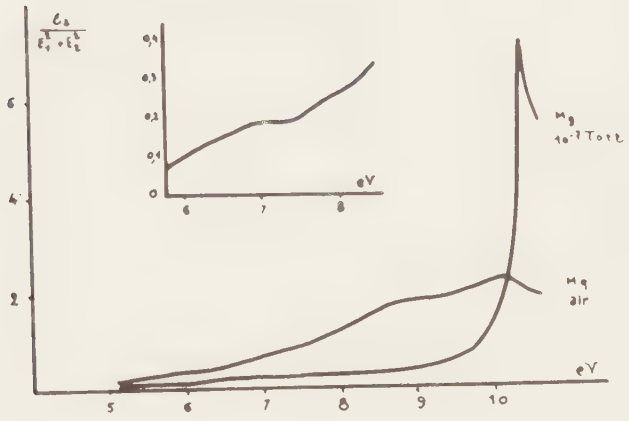


Fig 63

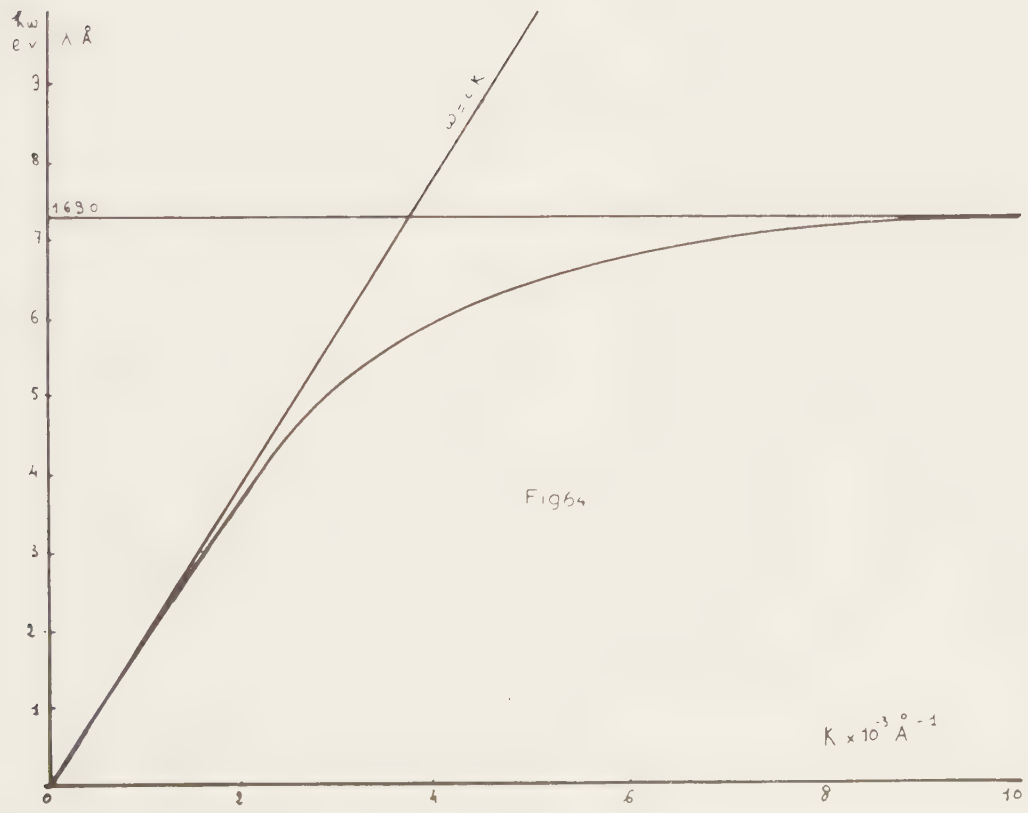


Fig 64

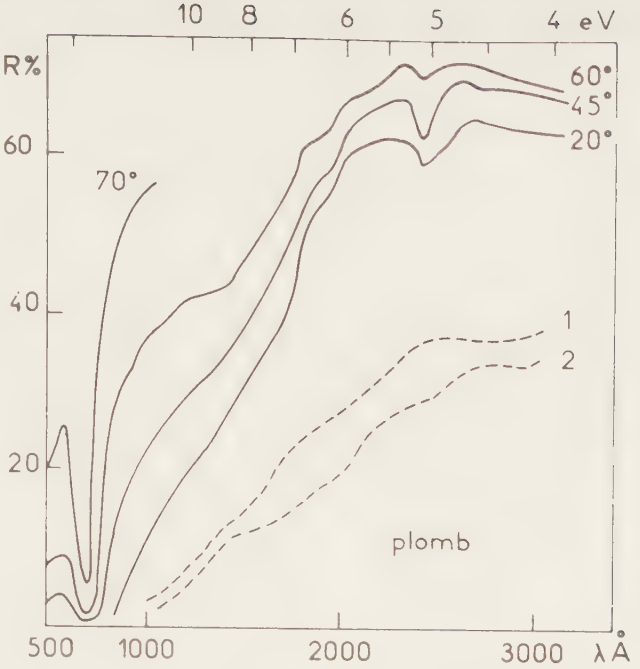


Fig 65

Fig 66

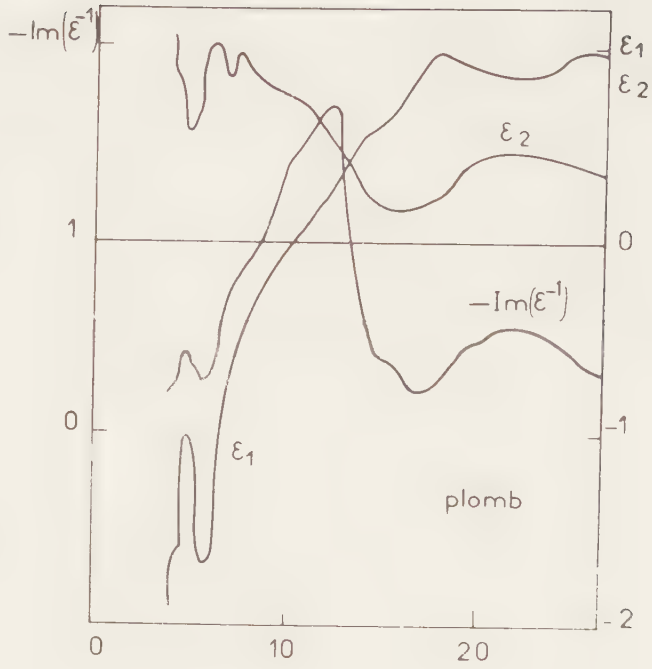


Fig 67

CONCLUSION.

Nous avons,au cours de ce travail, déterminé expérimentalement, les constantes optiques d'un certain nombre de métaux (Ag, Cu, Mg, Pb), dans l'ultra-violet lointain (400 - 3000 Å). Pour certains d'entre eux, nous avons remédié à un manque total de résultats dans cette région spectrale, pour d'autres, nous avons obtenu des valeurs de pouvoir réflecteur supérieures aux précédentes, ayant bénéficié de meilleures conditions expérimentales. En particulier, les métaux étaient étudiés sous forme de couche dans le vide même qui a servi à leur préparation, il nous a donc été possible d'éliminer les causes d'erreurs dues à la pollution des surfaces.

Nous avons construit un appareillage particulièrement adapté à ces mesures, en particulier, nous avons mis au point une source très intense et de construction simple, et apporté une amélioration au principe de focalisation d'un monochromateur à incidence normale pour la région 3000 - 500 Å. Les calculs ont été réalisés grâce à l'ordinateur de la Faculté. Pour la région 1000 - 200 Å, nous avons utilisé un monochromateur en incidence tangentielle. Le recouvrement du domaine de mesures entre 500 et 1000 Å pour les deux monochromateurs nous a fourni une vérification supplémentaire de nos résultats.

Les mesures de pouvoirs réflecteurs peuvent être faites suivant différents angles d'incidence, les couches étant évaporées sur des supports chauffés ou refroidis. Les échantillons sont préparés par évaporation thermique.

Les récepteurs photoélectriques utilisés ont été rendus sensibles à l'ultraviolet par l'emploi de scintillateurs tels que le salicylate de sodium et le terphényl dont nous avons fait une étude comparative et recherché les conditions optimales d'emploi.

Différentes méthodes ont été utilisées pour la détermination des constantes optiques. La première est basée sur les équations de Fresnel et nécessite la connaissance du pouvoir réflecteur sous deux angles d'incidence. La deuxième est basée sur les relations de Kramers-Kronig reliant le pouvoir réflecteur au déphasage à la réflexion et ne nécessite

la connaissance du pouvoir réflecteur que pour une seule incidence. Nous avons utilisé également une troisième méthode dans l'U.V. extrême (monochromateur à incidence tangentielle), basée sur l'état de polarisation de la lumière à la sortie de ce monochromateur. Ces trois méthodes présentent des particularités d'emploi occasionnant des erreurs qui leur sont spécifiques. Aussi avons nous utilisé, en général, deux ou même trois de ces méthodes concurremment, ce qui semble le meilleur moyen pour obtenir les résultats les plus valables.

La connaissance des constantes optiques nous a permis de calculer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique et la fonction perte d'énergie ($-\mathrm{Im}\ (\varepsilon^{-1})$). D'une manière générale, nous avons essayé d'interpréter le mieux possible le spectre $\varepsilon_2(\omega)$ en se basant sur les structures de bandes existantes. Les théories quantiques nous permettent également d'expliquer les phénomènes collectifs : plasmon de volume et plasmon de surface justement situés dans nôtre domaine de mesure. D'autre part, les spectres obtenus par les pertes d'énergie caractéristiques des électrons sont en bon accord avec nos résultats (courbes - $\mathrm{Im}\ (\varepsilon^{-1})$).

Pour l'argent comme pour le cuivre, les structures de la courbe ε_2 sont interprétées soit dans le cadre des transitions directes aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin, soit dans le cadre des transitions non directes, c'est-à-dire avec non conservation du vecteur d'onde.

Pour le magnésium, nous avons été les premiers à montrer à quel point son pouvoir réflecteur se rapproche de celui prévu par la thoérie de l'électron libre et avons ainsi déterminé sa longueur d'onde de coupure dans l'ultra-violet lointain. Nous avons aussi été les premiers à mettre en évidence la baisse du pouvoir réflecteur due au plasmon de surface, l'excitation de ce dernier étant rendue possible par les irrégularités de la surface du support de pyrex.

Pour le plomb, nos mesures doivent être considérées comme les premières dans l'ultra-violet lointain.

Nos résultats et les discussions que nous avons faites, suggèrent, comme suite logique à cette étude, des mesures d'effet photoélec-

trique en ultra-vide sur les métaux et sur les alliages. Il serait également intéressant de poursuivre l'étude optique en fonction de la température, ainsi que de développer des méthodes "différentielles" telles que : la piézoréflexion ou la thermoréflexion.

ANNEXE I

```
C       CALCUL DE L'EQUATION DE FOCALISATION D'UN MONOCHROMATEUR
C       LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE FSC RENNES
        DIMENSION W(100)
        READ1,I MAX
        READ2,(W(I),I=1,IMAX)
        READ3,E,R
        READ4,A
        PUNCH5
        DO10 I=1,I MAX
        V=(3.1416*W(I))/180.
        P=((E**2.)-((R**2.)*(COSF(V)**2.))/3.)/3.
        Q=((R*COSF(V))/2.)*(((E**2.)/3.)-((E**2.)*(SINF(V)**2.)/(COSF(V)**
       12.))-((2.*(**2.)/27.)*(COSF(V)**2.)))
        D=-Q/(SQRTF(ABSF(P)**3.))
        DEL=(ABSF(Q)**2.)-(ABSF(P)**3.)
        IF(DEL)101,101,102
101     C=SQRTF(1.-(ABSF(D)**2.))
        T=ATANF(C/D)
        U=((R*COSF(V))/3.)+(2.*SQRTF(ABSF(P))*COSF(T/3.))
        GOTO10
102     T=LOGF(D+SQRTF((D**2.)-1.))
        U=((R*COSF(V))/3.)+(2.*SQRTF(P))*(((A**(T/3.))+(A**(-T/3.)))/
       12.))
        GOTO10
 10     PUNCH6,W(I),U
  1     FORMAT(1I5)
  2     FORMAT(7F10.2)
  3     FORMAT(2I5)
  4     FORMAT(1F10.5)
  5     FORMAT(14X,5HGAMMA,6X,21HDEPLACEMENT DU RESEAU,//)
  6     FORMAT(9X,1H*,F10.2,4X,1H*,F10.3,2X,1H*)
        END
```

ANNEXE II

100 1000

GAMMA	DEPLACEMENT DU RESEAU
0.00	989.897
1.00	989.747
2.00	989.294
3.00	988.541
4.00	987.487
5.00	986.132
6.00	984.477
7.00	982.523
8.00	980.270
9.00	977.719
10.00	974.871
11.00	971.728
12.00	968.291
13.00	964.560
14.00	960.538
15.00	956.226
16.00	951.625
17.00	946.739
18.00	941.568
19.00	936.114
20.00	930.381

121 1000

GAMMA	DEPLACEMENT DU RESEAU
0.00	985.137
1.00	984.988
2.00	984.538
3.00	983.788
4.00	982.739
5.00	981.391
6.00	979.745
7.00	977.801
8.00	975.560
9.00	973.024
10.00	970.192
11.00	967.068
12.00	963.650
13.00	959.942
14.00	955.946
15.00	951.662
16.00	947.092
17.00	942.239
18.00	937.106
19.00	931.694
20.00	926.006

ANNEXE III

```
C       LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE FAC SCIENCES RENNES
C       PROGRAMME POUR TROUVER LES CONSTANTES OPTIQUES
C       A PARTIR DU SPECTRE DE REFLEXION
C       METHODE DE KRAMERS-KRONIG
C       LES C(I) SONT LES LONGUEURS D'ONDE OU L'ON CALCULE T,N ET K
C       LES V(J) SONT LES LONGUEURS D'ONDE DES EXTREMITES DES INTERVALLES
C       DE DECOMPOSITION DE LA COURBE R
C       LES PC(I) SONT LES POURCENTAGES DE REFLEXION(R) AUX POINTS C(I)
C       LES PV(J) SONT LES POURCENTAGES DE REFLEXION AUX POINTS V(J)
C       LES E(I) SONT LES VALEURS DE L'ENERGIE CORRESPONDANT AUX C(I)
        DIMENSION C(150),V(150),PC(150),PV(150),E(150),T(150)
        READ 1, IMAX,JMAX
        READ 2,(C(I),I=1,IMAX)
        READ 2,(V(J),J=1,JMAX)
        READ 3,(PC(I),I=1,IMAX)
        READ 3,(PV(J),J=1,JMAX)
        PUNCH 5
        PUNCH 6
        PUNCH 7
        DO 10 I=1,IMAX
        SOM=0
        E(I)=12397.8/C(I)
        J=1
20      X=V(J)/C(I)
        FON1=(1.+X)*LOGF(1.+X)+(1.-X)*LOGF(ABSF(1.-X))
        J=J+1
        Y=V(J)/C(I)
        FON2=(1.+Y)*LOGF(1.+Y)+(1.-Y)*LOGF(ABSF(1.-Y))
        SOM=SOM+0.5*(LOGF(PV(J-1))-LOGF(PV(J)))/(V(J)-V(J-1))*(FON2-FON1)
        IF(J-JMAX)20,30,30
30      T(I)=(-1./3.1415926)*C(I)*SOM
        PN=(1.-PC(I))/(1.+PC(I)-2.*SQRTF(PC(I))*COSF(T(I)))
        PK=(-2.*SQRTF(PC(I))*SINF(T(I)))/(1.+PC(I)-2.*SQRTF(PC(I))
       1*COSF(T(I)))
```

```
      PUNCH 6
10    PUNCH 4,C(I),E(I),T(I),PN,PK
      PUNCH 6
      PUNCH 8
      PUNCH 9,(C(I),E(I),T(I),I=1,IMAX)
 1    FORMAT (2I5)
 2    FORMAT (2F10.0)
 3    FORMAT (7F10.4)
 4    FORMAT (1H*,F7.0,1H*,F8.3,2X,1H*,3(4X,E11.0,2X,1H*))
 5    FORMAT (25X,19HCONSTANTES OPTIQUES//)
 6    FORMAT (74(1H*))
 7    FORMAT (1H*,1X,6HLAMBDA,1H*,5X,1HE,4X,1H*,8X,4HTETA,5X,1H*,9X,1HN,
     17X,1H*,9X,1HK,7X,1H*)
 8    FORMAT (44HDONNEES DU KK FINAL A ENLEVER ET A CONSERVER)
 9    FORMAT (1X,F7,0,1X,F8.3,7X,7X,E11.0)
      END
```

BIBLIOGRAPHIE.

(1) D. CHALONGE et M. LAMBREY, Rev. Opt. 8, 332 (1929).

(2) D. CHALONGE, Ann. de Phys. 12, 13 (1934).

(3) Mme S. ROBIN, S. ROBIN et B. VODAR, J. Phys. Rad. 13, 671 (1952).

(4) Mme S. ROBIN et S. ROBIN, Rev. Opt. 37, 161 (1958).

(5) Mme S. ROBIN, S. ROBIN, M. PRIOL et J. RUPIN, J. de Phys. 24, 167 (1963).

(6) M. MORLAIS et S. ROBIN, C.R.Ac.Sc. 258, 862 (1964).

(7) M. MORLAIS et S. ROBIN, C.R.Ac.Sc. 259, 1489 (1964).

(8) Mme S. ROBIN, J. Phys. Rad. 14, 551 (1953).

(9) M. POUEY et J. ROMAND, Rev. Opt. 9, 445 (1965).

(10) J. ROMAND et B. VODAR, Optica Acta, 9, 371 (1962).

(11) M. PRIOL, A. DAUDE et Mme S. ROBIN, Le Vide, 123, 244 (1966).

(12) A. SMITH, J. Opt. Soc. Am. 50, 863 (1960).

(13) R.P. MADDEN, L.R. CANFIELD et G. HASS, J. Opt. Soc. Am. 53,620 (1963).

(14) T. SASAKI et K. ISHIGURO, Jap. J. Appl. Phys. 2, 289 (1963).

(15) C. CHUBB et E. HENSLEY, Rev. Sc. Inst. 36, 547 (1965).

(16) J.C. LEMONNIER, M. PRIOL, A. QUEMERAIS et Mme S. ROBIN, J. Phys. Phys. Appl. 25, 79 A (1964).

(17) F.S. JOHNSON, K. WATANABE et R. TOUSEY, J. Opt. Soc. Am. 41, 702 (1951).

(18) F.E. WILLIAMS et W.W. PARKINSON, J. Opt. Soc. Am. 39, 705 (1949).

(19) V.J. HAMMOND et W.C. PRICE, J. Sc. Inst. 31, 104 (1954).

(20) F. MASUDA et M. SEYA, Sc. of Light, 3, 99 (1960).

(21) W.R. HUNTER et R. TOUSEY, J. de Phys. 25, 148 (1964).

(22) S.P.F. HUMPHREYS-OWEN, Proc. Phys. Soc. 77, 949 (1961).

(23) R. TOUSEY, J. Opt. Soc. Am. 29, 235 (1939).

(24) T.S. ROBINSON et W.C. PRICE, Proc. Phys. Soc. (Londres) B 66, 969 (1953).

(25) G. STEPHAN, J.C. LEMONNIER et Mme S. ROBIN, C.R.Ac.Sc. 260, 6819 (1965).

(26) W.R. HUNTER, Optical Properties and Electronic Structure of Metals and alloys, North. Holland, Amsterdam, 136 (1966).

(27) H. KROGER et D.H. TOMBOULIAN, Phys. Rev. 130, 152 (1963.

(28) W.C. WALKER, N. WAINFAN et G.L. WEISSLER, J. Appl. Phys. 24, 1318 (1953).

(29) W.C. WALKER, N. WAINFAN et G.L. WEISSLER, J. Appl. Phys. 26, 1366 (1955).

(30) I. SIMON, J. Opt. Soc. Am. 41, 336 (1951).

(31) A. VASICEK, Tables of determination of optical constants from the intensities of reflected light. Naklada telstvi Ceskoslovenska Akademica Vec Prague (1964).

(32) T. SASAKI et K. ISHIGURO, Jap. J. Appl. Phys. 2, 289 (1963).

(33) K. ISHIGURO et T. SASAKI et S. NOMURA, Sci. Papers. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 10, 207 (1960).

(34) W.R. HUNTER, Rapport NASA 7140 PPR 4/65 (1965).

(35) T.S. ROBINSON, Proc. Phys. Soc. B 65, 910 (1952).

(36) H.W. BODE, Network Analysis and Feedback Amplifier Design (New-York) 335 (1945).

(37) F.C. JAHODA, Phys. Rev. 107, 1261 (1957).

(38) R. VIERNE, Opt. Act. 10, 233 (1963).

(39) H.R. PHILIPP et E.A. TAFT, Phys. Rev. 113, 1002 (1959).

(40) H. EHRENREICH et H.R. PHILLIP, Phys. Rev. 128, 1622 (1962).

(41) D.M. ROESSLER, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1119 (1965).

(42) D.M. ROESSLER, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1359 (1965).

(43) D.M. ROESSLER, Brit. J. Appl. Phys. 17, 1313 (1966).

(44) F. STERN, Solid State Physics, 15, 337 (1963).

(45) G. STEPHAN, J.C. LEMONNIER et Mme S. ROBIN, C.R.Ac.Sc. 260, 6819 (1965).

(46) M. BORN, E. WOLF, Principles of Optics, Mac Millan co New-York (1964).

(47) F. SEITZ, Modern theory of solids, 632 (1940).

(48) P. DRUDE, Ann. Phys. (Leipzig), 1, 556 (1900).

(49) H.A. LORENTZ, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 7, 585 (1905).

(50) H.A. LORENTZ, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 7, 684 (1905).

(51) H.A. LORENTZ, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 7, 938 (1904).

(52) A. SOMMERFELD, Z. Phys. 47, 1 (1928).

(53) C. ZENER, Nature, 132, 968 (1933).

(54) M.H. COHEN, Phil. Mag. 3, 762 (1958).

(55) H. EHRENREICH et M.H. COHEN, Phys. Rev. 115, 706 (1959).

(56) D. PINES, Elementary Excitations in Solids, W.A. Benjamin, Inc. New-York (1964).

(57) P. NOZIERES et D. PINES, Phys. Rev. 109, 741 (1958).

(58) P. NOZIERES et D. PINES, Phys. Rev. 113, 1254 (1959).

(59) L. BRILLOUIN, Wave Propagation in periodic structure. Dover. New-York (1953).

(60) L. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI et E. WIGNER, Phys. Rev. 50, 58 (1936).

(61) J. CALLAWAY, Solid State Physics, 7, 100 (1958).

(62) J. CALLAWAY, Energy band theory, Academic Press, New-York (1964).

(63) J.C. PHILLIPS, Solid State Physics, 18, 55 (1966).

(64) L. VAN HOVE, Phys. Rev. 89, 1189 (1953).

(65) J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 104, 1263 (1956).

(66) P. NOZIERES et D. PINES, Phys. Rev. 109, 762 (1958).

(67) H.Y. FAN, Handbuch der Physik, Springer Verlag, Berlin V 25, Light and Matter (1967).

(68) H. EHRENREICH, The Optical properties of solids, Academic Press, New-York, 107 (1966).

(69) R.E. VEHSE et E.T. ARAKAWA, O.R.N.L.-T.M. 2240 (1968).

(70) W.E. SPICER et C.N. BERGLUND, Phys. Rev. Lett. 12, 9 (1964).

(71) C.N. BERGLUND et W.E. SPICER, Phys. Rev. 136, A 1030 (1964).

(72) C.N. BERGLUND et W.E. SPICER, Phys. Rev. 136, A 1044 (1964).

(73) J.A. BECKER, Phys. Rev. 23, 664 (1924).

(74) E. RUDBERG, Swenska Vet. Akad. Handl. 7, 1 (1929).

(75) E. RUDBERG et J.C. SLATER, Phys. Rev. 50, 150 (1936).

(76) L. MARTON, L.B. LEDER et H. MENDLOWITZ, Electronics and Electron Physics Academic Press. New-York, 7, 183 (1955).

(77) H. WATANABE, J. Phys. Soc. Japan, 9, 920 (1954).

(78) Y. CAUCHOIS, Acta Cryst. 5, 531 (1952).

(79) H. FRÖHLICH et M. PELZER, Proc. Phys. Soc. A 68, 525 (1955).

(80) R.H. RITCHIE, Phys. Rev. 106, 874 (1957).

(81) E.A. STERN et R.A. FERRELL, Phys. Rev. 120, 130 (1960).

(82) R.A. FERRELL, Phys. Rev. 107, 450 (1957).

(83) R.A. FERRELL, Phys. Rev. 101, 554 (1956).

(84) B. GAUTHE, Les pertes d'énergie caractéristiques des électrons dans les solides. Gauthier-Villars, Paris (1966).

(85) H. RAETHER, Solid State Excitations by electrons, Springer tracts in Modern Physics, Springer Verlag, Berlin, V 38 (1965).

(86) P. KEIL, Z. Phys. 214, 251 (1968).

(87) I. LANGMUIR, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. 14, 627 (1928).

(88) L. TONKS et L. LANGMUIR, Phys. Rev. 33, 195 (1929).

(89) M. STEENBECK, Z. Phys. 76, 260 (1932).

(90) R. KRONIG et J. KORRINGA, Physica, 10, 406 (1943).

(91) R. KRONIG, Physica, 15, 667 (1949).

(92) D. BOHM et D. PINES, Phys. Rev. 82, 625 (1951).

(93) D. BOHM et D. PINES, Phys. Rev. 85, 338 (1952).

(94) D. BOHM et D. PINES, Phys. Rev. 92, 609 (1953).

(95) D. PINES, Phys. Rev. 92, 626 (1953).

(96) D. PINES, Proceeding of the 10th Solvay Congress Brussels (1954).

(97) D. PINES, Solid State Physics, 1, 367 (1955).

(98) D. PINES, Rev. Mod. Phys. 28, 184 (1956).

(99) N.F. MOTT, Proceedings of the 10th Solvay Congress Brussels (1954).

(100) P.A. WOLFF, Phys. Rev. 92, 18 (1953).

(101) H. KANAZAWA, Prog. Theor. Phys. 26, 851 (1961).

(102) E.A. STERN, Phys. Rev. Letters, 19, 1321 (1967).

(103) R.E. WILLEAMS et R.H. RITCHIE, Phys. Rev. Letters, 19, 1325 (1967).

(104) J. BÖSENBERG et H. RAETHER, Phys. Rev. Letters, 18, 397 (1967).

(105) P. SCHREIBER et H. RAETHER, Z. Naturforsh, 21a, 2116 (1966).

(106) H. BOERSH et G. SAUERBREY, Optical properties and electronic structure of metal an alloys. North Holland, Amsterdam, 386 (1966).

(107) R.H. RITCHIE et H.B. ELRIDGE, Phys. Rev. 126, 1935 (1962).

(108) M. PRIOL, A. DAUDE et Mme S. ROBIN, C.R.Ac.Sc. 264, 935 (1967).

(109) B.R. COOPER, H. EHRENREICH et H.R. PHILIPP, Phys. Rev. 138, A 494 (1965).

(110) L.R. CANFIELD et G. HASS, J. Opt. Soc. Am. 55, 61 (1965).

(111) L.S. GOURNAY et W.A. RENSE, Scientific Report n° 1 University of Colorado (1963).

(112) J.L. STANFORD, E.T. ARAKAWA et R.D. BIRKHOFF, ORNL-TM, 1392 (1966).

(113) F. ABELES, C.R.Ac.Sc. 249, 2040 (1959).

(114) B. SEGALL, Phys. Rev. 125, 109 (1962).

(115) D. SHOENBERG, Phil. Trans. Roy. Soc. A, 255, 85 (1962).

(116) R.W. MORSE, A. MYERS et C.T. WALKER, J. Acoust. Soc. Am. 33, 699 (1961).

(117) H.V. BOHM et V. EASTERLING, Phys. Rev. 128, 1021 (1962).

(118) P.E. LEWIS et P.M. LEE, Phys. Rev., 175, 795 (1968).

(119) E.C. SNOW, Phys. Rev. 172, 708 (1968).

(120) R.L. JACOBS, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) 1, 1296 (1968).

(121) R.A. BALLINGER et C.A.W. MARSHALL, J.Phys. C. (Solid St. Phys.) 2, 1822 (1969).

(122) W.F. KROLIKOWSKI, Ph. D. Thèse Stanford University (1967).

(123) J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. 139, A 419 (1965).

(124) M. GARFINKEL, J.J. TIEMANN et W.E. ENGELER, Phys. Rev. 148, 695, (1966).

(125) S. BAHTNAGAR, Phys. Rev. 183, 657 (1969).

(126) J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 137, A 1835 (1965).

(127) W. STEINMANN, Phys. Stat. Solid, 28, 437 (1968).

(128) M. CREUZBURG, Z. Phys. 196, 433 (1966).

(129) J. DANIELS, Z. Phys. 203, 235 (1967).

(130) A. OTTO, Z. Phys. 185, 232 (1965).

(131) J. DANIELS, Z. Phys. 227, 234 (1969).

(132) R. HAENSEL, C. KUNZ, T. SASAKI et B. SONNTAG, Desy, Report Desy 67/27 (1967).

(133) J.L. ROBINS, Proc. Phys. Soc. 78, 1177 (1961).

(134) M.J. LYNCH et J.B. SWAN, Austr. J. Phys. 21, 811 (1968).

(135) D. BEAGLEHOLE, Proc. Phys. Soc. 85, 1007 (1965).

(136) R. HAENSEL, C. KUNZ, T. SASAKI et B. SONNTAG, Appl. Opt. 7, 301 (1968).

(137) G.B. SABINE, Phys. Rev. 55, 1064 (1939).

(138) A. SEIGNAC, M. PRIOL, Mme S. ROBIN, C.R.Ac.Sc. 258, 4948 (1964).

(139) Mme J. VINCENT-GEISSE et J. LECOMTE, Appl. Opt. 1, 575 (1962).

(140) B. SEGALL, Report n° 61-RL- (2785 G) (1961).

(141) G.A. BURDICK, Phys. Rev. 129, 138 (1963).

(142) D.J. ROAF, Phil. Trans. Roy. Soc. A 255, 85 (1962).

(143) F.M. MUELLER et J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 157, 600 (1967).

(144) F. HERMAN et S. SKILLMAN, Atomic Structure calculations (Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall (1963)).

(145) S. WAKOH, J. Phys. Soc. Japan, 20, 1894 (1965).

(146) U. GERHARDT, Phys. Rev. 172, 651 (1968).

(147) G.P. PELLS et M. SHIGA, J. Phys. C (Solid. St. Phys.), 2, 1835 (1969).

(148) D. BEAGLEHOLE, Proc. Phys. Soc. 87, 461 (1966).

(149) W.F. KROLIKOWSKI et W.E. SPICER, Phys. Rev. 185, 882 (1969).

(150) D.H. SEIB et W.E. SPICER, Phys. Rev. 187, 1176 (1969).

(151) J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 187, 1175 (1969).

(152) S.E. SCHNATTERLY, Phys. Rev. 183, 664 (1969).

(153) J. THIRLWELL,Proc.J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.), 1, 979 (1968).

(154) C.J. POWELL, Proc. Phys. Soc. 76, 593 (1960).

(155) W.A. HARRISON, Phys. Rev. 136, A 1107 (1964).

(156) T.L. LOUKS, Phys. Rev. 134, A 1618 (1964).

(157) L.M. FALICOV, Roy. Soc. Phil. Trans. A 255, 69 (1962).

(158) A.O.E. ANIMALU et V. HEINE, Phil. Mag. 12, 1249 (1965).

(159) G. NOMARSKI, J. Phys. 16, 9 (1955).

(160) R. LA VILLA et H. MENDLOWITZ, Phys. Rev. Lett. 9, 149 (1962).

(161) W.R. HUNTER, J. Phys. 25, 154 (1964).

(162) H. KROGER et D.H. TOMBOULIAN, Phys. Rev. 130, 152 (1963).

(163) A.P. LENHAM, D.M. TREHERNE et A.J. WOODALL, Optical properties and electronic structure of metals and alloys. North Holland. Amsterdam (1966).

(164) C?J. POWELL et J.B. SWAN, Phys. Rev. 118, 640 (1960).

(165) B.P. FEUERBACHER et W. STEINMANN, Opt. Comm. 1, 81 (1969).

(166) G. RASIGNI, J.P. CODACCIONI, J. MICHAUD-BONNET, F. ABBA et J.P. PETRAKIAN, C.R.Ac.Sc. 262 B, 772 (1966).
F. ABBA, J.P. CODACCIONI, J. MICHAUD-BONNET, J.P. PETRAKIAN et G. RASIGNI, C.R.Ac.Sc. 262 B, 954 (1966).

(167) J.A. BEARDEN et A.F. BURR, Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967).

(168) A.E. SANDSTRÖM, Handbuch der Physik, 33, 227 (1957).

(169) B. FEUERBACHER, R.P. GODWIN et M. SKIBOWSKI, Rev. Sci. Inst. 40, 305 (1969).

(170) J. CAZAUX, C.R.Ac.Sc. 269, 1263 (1969).

(171) H.G. LILJENVALL et A.G. MATHEWSON, J. Phys. C. Supp. 3, S 341 (1970).

(172) E. UZAN, J. MARTIN et H. DAMANY, Rev. Phys. Appl. 9, 507 (1969).

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE. - APPAREILLAGE	3
I - GENERALITES	3
II - LES SOURCES	3
1) Source type "Chalonge"	4
2) Source sans fenêtre	4
3) Source sans fenêtre améliorée	4
4) Source de Lyman amorcée par étincelle glissante	5
III - LES MONOCHROMATEURS	6
A) MONOCHROMATEUR EN INCIDENCE NORMALE	6
1) Description et fonctionnement	6
2) Etude de la focalisation	7
3) Déplacement du réseau	11
4) Astigmatisme	14
5) Système de pompage	15
B) MONOCHROMATEUR EN INCIDENCE TANGENTIELLE	15
IV - REFLECTOMETRE	16
V - RECEPTEURS	17
VI - SUBSTANCES FLUORESCENTES	18
DEUXIEME PARTIE. - DETERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES.....	21
I - INTRODUCTION	21
II - METHODES UTILISANT LA REFLEXION	22
A) METHODE DE TOUSEY.....	22
1) Rappels théoriques	22
2) Principe de la méthode de Tousey	24
3) Erreurs	24
a) Les erreurs provenant du tracé des courbes d'iso-réflexion	25
b) Les erreurs fonction des valeurs des pouvoirs réflecteurs	25

Pages

c) Les erreurs sur l'angle d'incidence et le non parallélisme 25
d) L'erreur due à la polarisation 26
B) METHODE DE KRAMERS-KRONIG 26
1) Formulations mathématiques de la relation de Kramers-Kronig 26
2) Utilisation pratique de la relation de Kramers-Kronig 28
3) Procédures d'extrapolation 29
4) Relation de Kramers-Kronig en incidence non normale . 31
5) Les erreurs dues à l'application des relations de Kramers-Kronig 32
a) Erreurs sur les pouvoirs réflecteurs 32
b) Erreurs sur les extrapolations 32
c) Erreurs sur l'angle d'incidence 32
C) METHODE UTILISANT LE TAUX DE POLARISATION 33
III - CONCLUSION 35

TROISIEME PARTIE. - CONSIDERATIONS THEORIQUES 36

I - INTRODUCTION 36

II - DEFINITION DES CONSTANTES OPTIQUES 36

III - RELATION ENTRE LES DIFFERENTES CONSTANTES 37

IV - THEORIE CLASSIQUE DE L'ELECTRON LIBRE 39

V - THEORIES QUANTIQUES 41
1) Définitions générales 41
2) Constante diélectrique des solides 46
3) Pertes d'énergie caractéristiques 51
4) Les oscillations de plasma 54
5) Etude de l'excitation des plasmons de surface par photon 60
6) Les règles de somme 62

QUATRIEME PARTIE. - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LEURS INTERPRETATIONS 63
I - INTRODUCTION 63

II - L'ARGENT 63

Pages

Introduction 63

Résultats expérimentaux 64

Interprétations 65

Plasmons 69

III - LE CUIVRE 71

Résultats expérimentaux 71

Interprétations 72

Plasmon 76

Comparaison des résultats de l'argent et du cuivre 77

IV - LE MAGNESIUM 78

V - LE PLOMB 81

CONCLUSION 83

ANNEXE I 86

ANNEXE II 87

ANNEXE III 88

BIBLIOGRAPHIE 90

VU :
Le Président de la Thèse

Mme S. ROBIN

VU :
Le Directeur de Thèse

Mme S. ROBIN

VU et APPROUVE
RENNES, le
Le Directeur de l'U.E.R.

VU et PERMIS D'IMPRIMER
RENNES, le
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.